

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年1月14日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号  
**WO 2016/006553 A1**

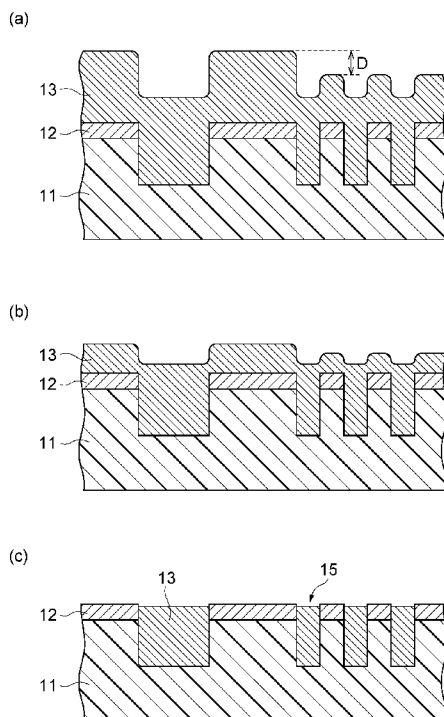
- (51) 国際特許分類:  
*C09K 3/14* (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)  
*B24B 37/00* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069297
- (22) 国際出願日: 2015年7月3日(03.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-141670 2014年7月9日(09.07.2014) JP  
特願 2014-141673 2014年7月9日(09.07.2014) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 篠田 隆(SHINODA Takashi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 太田 宗宏(OOTA Munehiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 山村 奈央(YAMAMURA Nao); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: CMP POLISHING LIQUID, AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: CMP用研磨液及び研磨方法

[図1]



(57) Abstract: A CMP polishing liquid that is for polishing an insulating material and that contains cerium oxide particles that satisfy conditions (A) and (B), a 4-pyrone-based compound, and water. Condition (A): The average particle size (R) of the cerium oxide particles is 50-300 nm. Condition (B): The true sphericity (S2/S1) given by the specific surface area (S1) of the cerium oxide particles that are true sphere particles of the average particle size (R) and by the specific surface area (S2) of the cerium oxide particles as measured by the BET method is 3.15 or less.

(57) 要約: 下記条件 (A) 及び (B) を満たす酸化セリウム粒子と、4-ピロン系化合物と、水と、を含有する、絶縁材料を研磨するためのCMP用研磨液。条件 (A): 前記酸化セリウム粒子の平均粒子径Rが50nm以上300nm以下である。条件 (B): 前記酸化セリウム粒子が前記平均粒子径Rを有する真球状の粒子であるとしたときの当該真球状の粒子の比表面積S1と、BET法により測定される前記酸化セリウム粒子の比表面積S2とにより与えられる真球度S2/S1が3.15以下である。

WO 2016/006553 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー  
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：CMP用研磨液及び研磨方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、CMP用研磨液及び研磨方法に関する。特に、本発明は、半導体デバイスの製造工程におけるケミカルメカニカルポリッシング（CMP）に使用するCMP用研磨液、及び、当該CMP用研磨液を用いた研磨方法に関する。

### 背景技術

[0002] 半導体製造の分野では、半導体デバイスの高性能化に伴い、従来技術の延長線上の微細化技術では高集積化及び高速化を両立することは限界になってきている。そこで、半導体素子の微細化を進めつつ、垂直方向にも高集積化する技術として、配線を多層化する技術が開発されている。

[0003] 配線が多層化された半導体デバイスを製造するプロセスにおいて、最も重要な技術の一つにCMP技術がある。CMP技術は、化学気相蒸着（CVD）等によって基板上に形成された薄膜の表面を平坦化する技術である。例えば、リソグラフィの焦点深度を確保するには、CMPによる処理が不可欠である。

[0004] CMP技術は、半導体デバイスの製造過程において、例えば、BPSG、HDP-SiO<sub>2</sub>、p-TEOS等の絶縁材料の研磨によって素子分離領域を形成するシャロー・トレンチ分離（STI）形成工程、層間絶縁材料（ILD）を形成するILD形成工程、絶縁材料を金属配線に埋め込んだ後にプラグ（AIプラグ、Cuプラグ等）を平坦化するプラグ形成工程、金属の埋め込み配線を形成するダマシン工程などに適用される。

[0005] STI形成工程においては、基板表面に予め設けられた溝を埋めるように絶縁材料を形成した後、CMP用研磨液を用いて絶縁材料の表面をCMPして表面を平坦化する。

[0006] また、ILD形成工程では、一般的には、設ける溝が深いことから、絶縁

材料がS T I 形成工程と比較して厚く形成される。その後、CMP用研磨液を用いて絶縁材料の表面をCMPして表面を平坦化することについては同様である。

[0007] S T I 形成工程又はI L D 形成工程に用いられる研磨液として、絶縁材料を研磨するための研磨液は種々知られている。このような研磨液は、研磨液が含有する砥粒の種類に応じてシリカ系研磨液、セリア（酸化セリウム）系研磨液、アルミナ系研磨液等に分類される。

[0008] セリア系研磨液として、下記特許文献1には、高純度酸化セリウム砥粒を用いた半導体用研磨液が記載されている。下記特許文献2には、少なくとも2つの結晶子を有し、かつ、結晶粒界を有するセリア粒子を含有する研磨液が記載されている。下記特許文献3には、セリア系研磨液の研磨速度を制御し、かつ、グローバルな平坦性を向上させるために高分子の添加剤を加える技術が記載されている。

[0009] 前記セリア系研磨液のいずれも、セリウム化合物を焼成して得られた焼成セリア粒子を砥粒として用いるものである。一方、近年、下記特許文献4及び5の研磨液のように、コロイド状のセリア（コロイダルセリア）粒子を用いた研磨液も知られている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0010] 特許文献1：特開平10-106994号公報

特許文献2：国際公開第99/31195号

特許文献3：特許第3278532号公報

特許文献4：国際公開第2008/043703号

特許文献5：国際公開第2010/036358号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0011] 前記S T I 形成工程、I L D 形成工程等において基板上に絶縁材料を形成

すると、絶縁材料を形成する前の基板表面の凹凸形状に応じて、絶縁材料の表面にも凹凸が生じる。このように凹凸を有する表面に対し、凸部を優先的に除去しつつ凹部をゆっくりと除去することができれば、表面を効率よく平坦化することができる。

[0012] 素子分離領域の狭幅化に対応すべくSTIを採用した場合、CMP工程において使用されるCMP用研磨液に対しては、例えば、基板上に形成された絶縁材料の不要な部分（特に凸部の部分）を可能な限り高い研磨速度で除去することが要求される。また、これに加え、研磨終了後の表面が平坦な面に仕上がることが求められる。これらの要求は、ILD形成工程においても要求されている。

[0013] 言い換えると、前記の両方の特性を効率よく発揮するCMP用研磨液は、表面に凹凸を有する絶縁材料を研磨する際に、凸部の研磨速度が高く、かつ、凸部及び凹部の研磨速度比（凹部の研磨速度に対する凸部の研磨速度の比）が大きい研磨液（すなわち段差解消特性に優れる研磨液）であると言える。凸部及び凹部の研磨速度比が大きい場合、凸部が選択的に研磨されて被研磨面の凹凸が小さくなっていくに伴い研磨速度が遅くなり、仕上がりがより平坦になると考えられる。

[0014] なお、表面に凹凸を有する絶縁材料を研磨する際の凸部及び凹部の研磨速度比は、凹凸を有していない絶縁材料の研磨速度に対する、凹凸を有する絶縁材料の凸部の研磨速度の比が増加するに伴い増加する傾向がある。そのため、凸部及び凹部の大きい研磨速度比を得るためには、凹凸を有していない絶縁材料の研磨速度に対する、凹凸を有する絶縁材料の凸部の研磨速度の比を向上させる必要がある。例えば、ブランケットウエハの研磨速度に対する、パターンウエハの凸部の研磨速度を向上させる必要がある。

[0015] しかしながら、段差解消特性を向上させることは容易ではない。特に、近年、半導体デバイスのデザインルールの微細化に伴い精度の高い加工が必要であり、表面の凹凸をより平坦にすることが求められている。このような技術背景にあっては、段差解消特性の更なる向上が求められている。

[0016] 本発明は、前記課題を解決しようとするものであり、凹凸を有する絶縁材料に対する優れた段差解消特性を得ることが可能なCMP用研磨液を提供することを目的とする。また、本発明は、前記CMP用研磨液を用いた研磨方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

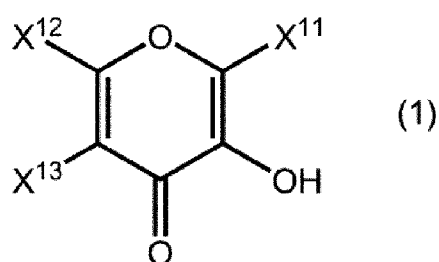
[0017] 本発明者らは、前記課題を解決すべく、CMP用研磨液に配合する砥粒及び添加剤について鋭意検討を重ねた。本発明者らは、種々の形状を有する砥粒、及び、種々の有機化合物を添加剤として使用して研磨液を多数調製した。これらの研磨液を用いて絶縁材料を研磨して研磨特性の評価を行った。その結果、本発明者らは、特定の形状を有する砥粒、及び、特定の化学構造を有する化合物を添加剤として使用することで、凹凸を有する絶縁材料に対する段差解消特性に優れた研磨液が得られることを見出した。

[0018] 本発明に係るCMP用研磨液の第一実施形態は、下記条件（A）及び（B）を満たす酸化セリウム粒子と、下記一般式（1）で表される4-ピロン系化合物と、水と、を含有する、絶縁材料を研磨するためのCMP用研磨液である。

条件（A）：前記酸化セリウム粒子の平均粒子径Rが50nm以上300nm以下である。

条件（B）：前記酸化セリウム粒子が前記平均粒子径Rを有する真球状の粒子であるとしたときの当該真球状の粒子の比表面積S1と、BET法により測定される前記酸化セリウム粒子の比表面積S2とにより与えられる真球度 $S2/S1$ が3.15以下である。

[化1]



[式中、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 及び $X^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基である。]

[0019] 第一実施形態に係るCMP用研磨液によれば、凹凸を有する絶縁材料に対する優れた段差解消特性を得ることが可能であり、表面に凹凸を有する絶縁材料を研磨する際に、凸部の高い研磨速度と、凸部及び凹部の大きい研磨速度比とを得ることができる。このようなCMP用研磨液は、凹凸を有する絶縁材料の研磨に適しており、凹凸を有する絶縁材料の凹凸（段差）を効率よく解消できる。また、第一実施形態に係るCMP用研磨液によれば、凹凸を有していない絶縁材料を良好な研磨速度で研磨できる。

[0020] また、第一実施形態に係るCMP用研磨液によれば、被研磨面の状態に大きく依存することなく高い研磨速度を達成できる。そのため、第一実施形態に係るCMP用研磨液は、従来の研磨液では高い研磨速度を得ることが比較的困難な半導体材料であっても高速に研磨できるという利点を有する。第一実施形態に係るCMP用研磨液は、例えば、メモリセルを有する半導体基板のように、T字形状又は格子形状の凹部又は凸部を有する表面の絶縁材料を研磨する場合であっても優れた研磨特性を発揮することができる。

[0021] これらの効果が奏される要因は必ずしも明らかではないが、本発明者は以下のように推測している。真球度 $S2/S1$ がある程度小さいことは、粒子の形状が完全な球体（真球）に近くなることを意味している。このように真球度の小さい粒子では、形状が真球に近くない粒子と比較して、被研磨面へ接触できる粒子の数が増えると推測される。つまり、砥粒と絶縁材料の表面との化学的結合箇所が増えると推測される。

[0022] このように砥粒と絶縁材料との結合箇所が多い状態において、特定の化学構造を有する4-ピロン系化合物を研磨液が含有することにより、砥粒と絶縁材料との相互作用が大きくなる。これにより、研磨時に、凹部と比べて高い荷重がかかる（強い摩擦力がかかる）凸部の研磨が効率的に進行すると推測される。

[0023] このように砥粒と絶縁材料との結合箇所が多い状態において4-ピロン系

化合物の影響で砥粒と絶縁材料との相互作用が大きいことから摩擦力が凸部にかかりやすいのに対し、凹部、及び、段差が小さくなってきた場合の絶縁材料の平坦面等にかかる摩擦力は、凸部にかかる摩擦力と比べて弱いため、前記凹部及び前記平坦面の研磨は比較的進行しないと推測される。これは、おそらく、砥粒と絶縁材料との結合箇所が多い状態において４－ピロン系化合物の影響で砥粒と絶縁材料との相互作用が大きいことから、その後、絶縁材料が、砥粒の物理的な作用、又は、研磨パッド、ウエハにかかる荷重等の物理的な作用により除去されると考えた場合、これらの物理的な作用が弱くなると、砥粒と絶縁材料との相互作用が強いことがかえって研磨能を抑制してしまうと推測される。

[0024] ところで、凹凸を有する絶縁材料を研磨するに際しては、基板の凸部上に配置されたストッパ（ストッパ材料を含む研磨停止層）を用いて絶縁材料の研磨を調整する場合がある。この場合、平坦面を得るためにはストッパ材料に対して絶縁材料を選択的に研磨する必要があることから、絶縁材料に対するストッパ材料の高いストップ性（ストッパ材料の研磨速度に対する絶縁材料の研磨速度の比）が求められる。

[0025] 本発明者らは、前記課題を解決すべく、CMP用研磨液に配合する砥粒及び添加剤について鋭意検討を重ねた。本発明者らは、種々の形状を有する砥粒、及び、種々の有機化合物を添加剤として使用して研磨液を多数調製した。これらの研磨液を用いて絶縁材料及びストッパ材料を研磨して研磨特性の評価を行った。その結果、本発明者らは、特定の形状を有する砥粒、及び、特定の化合物を添加剤として使用することで、凹凸を有する絶縁材料に対する段差解消特性に優れると共にストッパ材料のストップ性に優れる研磨液が得られることを見出した。

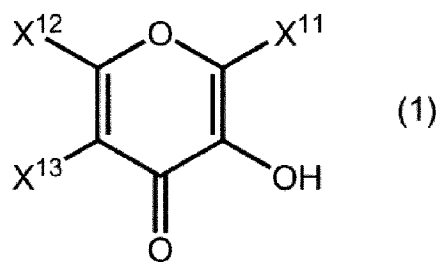
[0026] 本発明に係るCMP用研磨液の第二実施形態は、下記条件（A）及び（B）を満たす酸化セリウム粒子と、下記一般式（１）で表される４－ピロン系化合物と、芳香環及びポリオキシアルキレン鎖を有する高分子化合物と、陽イオン性ポリマと、水と、を含有する、絶縁材料を研磨するためのCMP用

研磨液である。

条件（Ａ）：前記酸化セリウム粒子の平均粒子径  $R$  が  $50\text{ nm}$  以上  $300\text{ nm}$  以下である。

条件（Ｂ）：前記酸化セリウム粒子が前記平均粒子径  $R$  を有する真球状の粒子であるとしたときの当該真球状の粒子の比表面積  $S_1$  と、ＢＥＴ法により測定される前記酸化セリウム粒子の比表面積  $S_2$  とにより与えられる真球度  $S_2/S_1$  が  $3.15$  以下である。

[化2]



[式中、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 及び $X^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基である。]

[0027] 第二実施形態に係るCMP用研磨液によれば、凹凸を有する絶縁材料に対する優れた段差解消特性を得ることが可能であり、表面に凹凸を有する絶縁材料を研磨する際に、凸部の高い研磨速度と、凸部及び凹部の大きい研磨速度比とを得ることができる。このようなCMP用研磨液は、凹凸を有する絶縁材料の研磨に適しており、凹凸を有する絶縁材料の凹凸（段差）を効率よく解消できる。また、第二実施形態に係るCMP用研磨液によれば、凹凸を有していない絶縁材料を良好な研磨速度で研磨できる。

[0028] また、第二実施形態に係るCMP用研磨液によれば、被研磨面の状態に大きく依存することなく高い研磨速度を達成できる。そのため、第二実施形態に係るCMP用研磨液は、従来の研磨液では高い研磨速度を得ることが比較的困難な半導体材料であっても高速に研磨できるという利点を有する。第二実施形態に係るCMP用研磨液は、例えば、メモリセルを有する半導体基板のように、T字形状又は格子形状の凹部又は凸部を有する表面の絶縁材料を

研磨する場合であっても優れた研磨特性を発揮することができる。

[0029] 第二実施形態のこれらの効果が奏される要因は必ずしも明らかではないが、本発明者は、第一実施形態について上述したとおりであると推測している。

[0030] また、第二実施形態に係るCMP用研磨液によれば、絶縁材料に対してストッパ材料の高いストップ性を得ることができる。このような効果が奏される要因は必ずしも明らかではないが、芳香環及びポリオキシアルキレン鎖を有する高分子化合物、及び、陽イオン性ポリマがストッパ材料を被覆することにより、砥粒とストッパ材料との接触が静電的及び立体的に阻害されるため、高いストップ性が達成されると推測される。

[0031] 第二実施形態に係るCMP用研磨液によれば、前記のとおり、凹凸を有する絶縁材料に対する優れた段差解消特性を得ることができると共に、ストッパ材料の高いストップ性を得ることができる。このようなCMP用研磨液は、ストッパ材料を含むストッパを用いて、凹凸を有する絶縁材料を研磨することに適している。また、第二実施形態に係るCMP用研磨液は、ストッパ材料がポリシリコンである場合に特に優れた研磨特性を発揮する。

[0032] 本発明に係るCMP用研磨液のpHは、8.0未満であることが好ましい。これにより、砥粒の凝集等を抑制しやすいと共に、添加剤の添加効果が得られやすい。

[0033] 本発明に係るCMP用研磨液中における前記酸化セリウム粒子のゼータ電位は、正であることが好ましい。これにより、絶縁材料の高い研磨速度を容易に得ることができる。

[0034] 前記4-ピロン系化合物は、3-ヒドロキシー-2-メチル-4-ピロン、5-ヒドロキシー-2-(ヒドロキシメチル)-4-ピロン、及び、2-エチル-3-ヒドロキシー-4-ピロンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。これにより、更に優れた段差解消特性を得ることができると共に、ストッパ材料の高いストップ性を達成しやすい。

[0035] 本発明に係るCMP用研磨液は、炭素数2～6の飽和モノカルボン酸を更

に含有することが好ましい。これにより、凹凸を有していない絶縁材料を更に良好な研磨速度で研磨できる。また、凹凸を有する絶縁材料の研磨速度を低下させることなく、凹凸を有していない絶縁材料の研磨速度を向上させると共に、研磨速度の被研磨面内のばらつきの指標である面内均一性を向上させることができる。

[0036] 前記飽和モノカルボン酸は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヒドロアンゲリカ酸、カプロン酸、2-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2,3-ジメチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2,2-ジメチルブタン酸及び3,3-ジメチルブタン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。これにより、凹凸を有していない絶縁材料の研磨速度の向上効果及び面内均一性の向上効果が更に良好に得られる。

[0037] 本発明に係るCMP用研磨液は、pH調整剤を含有してもよい。

[0038] 本発明は、前記CMP用研磨液を用いて絶縁材料を研磨する研磨方法を提供する。すなわち、本発明に係る研磨方法は、表面に絶縁材料を有する基板を研磨する研磨方法であって、前記CMP用研磨液を用いて前記絶縁材料を研磨する工程を備える。

[0039] このような研磨方法によれば、凹凸を有する絶縁材料に対する優れた段差解消特性を得ることが可能であり、表面に凹凸を有する絶縁材料を研磨する際に、凸部の高い研磨速度と、凸部及び凹部の大きい研磨速度比とを得ることができる。このような研磨方法は、凹凸を有する絶縁材料の研磨に適しており、凹凸を有する絶縁材料の凹凸（段差）を効率よく解消できる。また、本発明に係る研磨方法によれば、凹凸を有していない絶縁材料を良好な研磨速度で研磨できる。

[0040] 前記基板の前記表面は、T字形状又は格子形状の凹部又は凸部を有してもよい。また、前記基板は、メモリセルを有する半導体基板であってもよい。

## 発明の効果

[0041] 本発明によれば、凹凸を有する絶縁材料に対する優れた段差解消特性を得ることが可能であり、表面に凹凸を有する絶縁材料を研磨する際に、凸部の高い研磨速度と、凸部及び凹部の大きい研磨速度比とを得ることができる。これにより、表面に凹凸を有する絶縁材料を備える基板の前記絶縁材料を研磨する際に、凸部を優先的に研磨して平坦性に優れた基板を得ることができる。また、本発明によれば、凹凸を有していない絶縁材料を良好な研磨速度で研磨できる。

[0042] 本発明によれば、絶縁材料の研磨へのCMP用研磨液の使用を提供可能であり、特に、凹凸を有する絶縁材料の研磨へのCMP用研磨液の使用を提供できる。本発明によれば、半導体材料（例えば半導体基板）の研磨へのCMP用研磨液の使用を提供できる。本発明によれば、T字形状又は格子形状の凹部又は凸部を有する表面の研磨へのCMP用研磨液の使用を提供できる。本発明によれば、メモリセルを有する半導体基板の研磨へのCMP用研磨液の使用を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0043] [図1]絶縁材料が研磨されて基板にシャロー・トレンチ分離構造が形成される過程を示す模式断面図である。

[図2]研磨特性の評価基板を示す模式断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0044] 以下、本発明の実施形態に係るCMP用研磨液、及び、前記CMP用研磨液を用いた研磨方法について説明する。

[0045] <定義>

本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0046] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0047] 本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当す

る物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0048] 本明細書において、「研磨速度 (Polishing Rate)」とは、単位時間当たりに材料が除去される速度 (除去速度 = Removal Rate) を意味する。

[0049] 本明細書において、「材料Aを材料Bに対して選択的に除去する」とは、材料Aが材料Bよりも優先的に除去されることを意味する。より具体的には、材料A及び材料Bが混在する場合において、材料Aが材料Bよりも優先的に除去されることを意味する。

[0050] 本明細書において、「本実施形態」との語句には、第一実施形態及び第二実施形態が包含される。

[0051] <CMP用研磨液>

本実施形態に係るCMP用研磨液は、砥粒 (研磨粒子) と、添加剤と、水とを含有する。本実施形態に係るCMP用研磨液は、特定の形状を有する粒子を砥粒として使用し、特定の化学構造を有する化合物を添加剤として使用することを特徴とする。

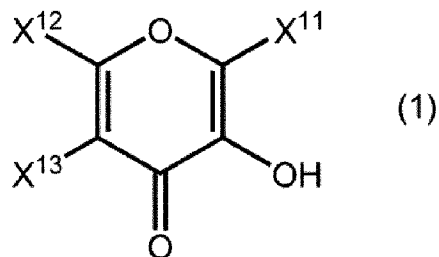
[0052] 本実施形態に係るCMP用研磨液は、絶縁材料を研磨するためのCMP用研磨液である。第一実施形態に係るCMP用研磨液は、下記条件 (A) 及び (B) を満たす酸化セリウム粒子と、下記一般式 (1) で表される4-ピロン系化合物と、水と、を含有する。第二実施形態に係るCMP用研磨液は、下記条件 (A) 及び (B) を満たす酸化セリウム粒子と、下記一般式 (1) で表される4-ピロン系化合物と、芳香環及びポリオキシアルキレン鎖を有する高分子化合物 (芳香族ポリオキシアルキレン化合物) と、陽イオン性ポリマと、水と、を含有する。

条件 (A) : 前記酸化セリウム粒子の平均粒子径  $R$  が  $50\text{ nm}$  以上  $300\text{ nm}$  以下である。

条件 (B) : 前記酸化セリウム粒子が前記平均粒子径  $R$  を有する真球状の粒子であるとしたときの当該真球状の粒子の比表面積  $S_1$  と、BET法によ

り測定される前記酸化セリウム粒子の比表面積  $S_2$  とにより与えられる真球度  $S_2 / S_1$  が 3.15 以下である。

[化3]



[式中、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 及び $X^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基である。]

[0053] 本実施形態に係るCMP用研磨液によれば、凹凸を有する絶縁材料に対する優れた段差解消特性を得ることが可能であり、表面に凹凸を有する絶縁材料を研磨する際に、凸部の高い研磨速度と、凸部及び凹部の大きい研磨速度比とを得ることができる。これにより、表面に凹凸を有する絶縁材料を備える基板の前記絶縁材料を研磨する際に、凸部を優先的に研磨して平坦性に優れた基板を得ることができる。また、第二実施形態に係るCMP用研磨液によれば、ストッパ材料の高いストップ性を得ることができる。このようなCMP用研磨液は、ストッパ材料を含むストッパを用いて、凹凸を有する絶縁材料を研磨することに適している。

[0054] 本実施形態によれば、絶縁材料の研磨へのCMP用研磨液の使用を提供可能であり、特に、凹凸を有する絶縁材料の研磨へのCMP用研磨液の使用を提供できる。本実施形態によれば、ストッパ材料を含むストッパを用いる絶縁材料の研磨へのCMP用研磨液の使用を提供できる。本実施形態によれば、ポリシリコンを含むストッパを用いる絶縁材料の研磨へのCMP用研磨液の使用を提供できる。本実施形態によれば、例えば、ポリシリコンをストッパ材料とする、フラッシュメモリのSTI構造の作製等へのCMP用研磨液の使用を提供できる。

[0055] 以下、本実施形態に係るCMP用研磨液に使用する各成分等について説明

する。

[0056] (砥粒)

砥粒としては、酸化セリウム粒子を用いる。酸化セリウム粒子を砥粒として用いるCMP用研磨液は、被研磨面に生じる研磨傷が比較的少ないという特長を有する。

[0057] 本実施形態に係るCMP用研磨液において用いる砥粒は、下記条件(A)及び(B)を満たす酸化セリウム粒子である。このような砥粒を用いることにより、優れた段差解消特性を得ることができる。

条件(A)：前記酸化セリウム粒子の平均粒子径Rが50nm以上300nm以下である。

条件(B)：前記酸化セリウム粒子が前記平均粒子径Rを有する真球状の粒子であるとしたときの当該真球状の粒子の比表面積S1と、BET法により測定される前記酸化セリウム粒子の比表面積S2とにより与えられる真球度 $S2/S1$ が3.15以下である。

[0058] [条件(A)：平均粒子径R]

平均粒子径Rは、例えば、BECKMANCOULTER社製のサブミクロン粒子アナライザー「N5」の単分散モードでの測定により得られるものである。例えば、BECKMANCOULTER社製のサブミクロン粒子アナライザー「N5」から得られるIntensity(信号の強さ)が $1.0E+4 \sim 1.0E+6$ の範囲となるように調整(水により希釈)して得られた酸化セリウム粒子の水分散液を用いて240秒の測定を行い、得られた結果を平均粒子径Rとして用いることができる。

[0059] 平均粒子径Rは、優れた段差解消特性を得る観点から、前記の通り50nm以上300nm以下である。また、平均粒子径Rが300nm以下であると、研磨傷の発生を容易に低いレベルに抑えることができる。平均粒子径Rの下限は、絶縁材料の高い研磨速度が得られやすい観点から、60nm以上が好ましく、70nm以上がより好ましく、80nm以上が更に好ましく、90nm以上が特に好ましく、100nm以上が極めて好ましく、120nm

m以上が非常に好ましく、130nm以上がより一層好ましい。平均粒子径Rの上限は、砥粒の凝集又は研磨傷の発生頻度を低減する観点から、280nm以下が好ましく、260nm以下がより好ましく、250nm以下が更に好ましく、220nm以下が特に好ましく、200nm以下が極めて好ましく、180nm以下が非常に好ましく、150nm以下がより一層好ましい。

[0060] [条件(B)：真球度 $S_2/S_1$ ]

本実施形態において、前記酸化セリウム粒子が前記平均粒子径Rを有する真球状の粒子であるとしたときの当該真球状の粒子の比表面積 $S_1$ と、BET法により測定される前記酸化セリウム粒子の比表面積 $S_2$ とにより与えられる真球度 $S_2/S_1$ は3.15以下である。換言すれば、前記条件(A)の平均粒子径Rを有し、かつ、完全球形であるとしたときの仮想酸化セリウム粒子(仮想球状粒子)の比表面積 $S_1$ を、BET法により測定される比表面積 $S_2$ で割った値( $S_2/S_1$ ：真球度)は3.15以下である。これらの場合、凸部及び凹部の研磨速度比を十分に大きくできる。

[0061] 平均粒子径Rを有する真球状の粒子の比表面積 $S_1$  [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] は、平均粒子径R [m] 及び酸化セリウムの密度d [ $\text{g}/\text{m}^3$ ] に基づき、 $4\pi(R/2)^2 / ((4/3)\pi(R/2)^3 \times d)$  より求められる。ここで、酸化セリウムの密度dとしては、例えば $7.2 \times 10^6$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ] を採用できる。

[0062] 比表面積 $S_2$ は、BET法により実際に測定される粒子の比表面積(単位質量あたりの表面積)の測定値である。BET法では、吸着質(例えば、窒素等の不活性気体)を低温で固体粒子表面に物理吸着させ、吸着質の分子断面積及び吸着量から比表面積を見積もることができる。

[0063] 具体的には、下記の手順により比表面積 $S_2$ を測定することができる。まず、酸化セリウム粒子の水分散液(酸化セリウム粒子の含有量：5質量%前後)100gを乾燥機に入れた後、150℃にて乾燥して酸化セリウム粒子を得る。得られた酸化セリウム粒子約0.4gをBET比表面積測定装置の測定セルに入れた後、150℃で60分間、真空脱気する。BET比表面積

測定装置としては、例えば、ガス吸着式比表面積・細孔分布測定装置である NOVA-1200（ユアサイオニクス株式会社製）を用いることができる。この場合、吸着ガスとして窒素ガスを用いる定容法で測定し、「Area」として得られる値を BET 比表面積として得ることができる。前記測定を 2 回行い、その平均値を比表面積  $S_2$  として求めることができる。

[0064] BET 理論によれば、吸着平衡圧  $P$  において分子層物理吸着量  $v$  は次式（2）で示される。

$$v = v_m c P / (P_s - P) (1 - (P / P_s) + c (P / P_s)) \quad \dots \quad (2)$$

[ $P_s$  は、測定温度における吸着質気体の飽和蒸気圧であり、 $v_m$  は、単分子層吸着量（ $\text{mol/g}$ ）であり、 $c$  は、定数である。]

[0065] 式（2）を変形すると、次式（3）が得られる。

$$P / v (P_s - P) = 1 / v_m c + (c - 1) / v_m c \cdot P / P_s \quad \dots \quad (3)$$

[0066] 式（3）より、 $P / v (P_s - P)$  を相対圧力  $P / P_s$  に対してプロットすることにより直線が得られる。例えば、0.1、0.2 及び 0.3 の 3 点の相対圧力において  $P / v (P_s - P)$  を測定した後、3 点をプロットして直線を得る。得られた直線の傾き及び切片から  $v_m$  を求めた後、 $v_m$  に窒素分子の占有面積 [ $\text{m}^2$ ] 及びアボガドロ数 [ $\text{個/mol}$ ] を掛けたものが比表面積となる。粉体に含まれる粒子の単位質量あたりの表面積の総和が比表面積である。

[0067] そして、BET 法により測定された酸化セリウム粒子の比表面積の測定値  $S_2$  を真球状の仮想酸化セリウム粒子の比表面積の理論値  $S_1$  で割った値  $S_2 / S_1$  を真球度として求める。

[0068] 真球度  $S_2 / S_1$  の上限は、優れた段差解消特性を得る観点から、前記の通り 3.15 以下である。真球度  $S_2 / S_1$  の上限は、更に優れた段差解消特性を得る観点から、3.10 以下が好ましく、3.05 以下がより好ましく、2.98 以下が更に好ましく、2.90 以下が特に好ましい。真球度  $S$

2 / S 1 の下限は、1.00以上が好ましく、1.50以上がより好ましい。

[0069] CMP用研磨液中における酸化セリウム粒子のゼータ電位は、正である（0 mVを超える）ことが好ましい。これにより、酸化セリウム粒子と絶縁材料との電氣的な引力が働くことから、酸化セリウム粒子が絶縁材料に更に効率よく接近することができる。そのため、更に効率よく研磨が進行することから、絶縁材料の高い研磨速度を容易に得ることができる。特に、ある程度小さい粒子径の粒子を用いる場合であっても、絶縁材料の高い研磨速度を容易に得ることができる。本実施形態における砥粒のゼータ電位の下限は、絶縁材料の更に高い研磨速度を容易に得る観点から、1 mV以上がより好ましく、5 mV以上が更に好ましく、10 mV以上が特に好ましく、15 mV以上が極めて好ましい。第二実施形態における砥粒のゼータ電位の下限は、絶縁材料の更に高い研磨速度を容易に得る観点から、20 mV以上が非常に好ましく、30 mV以上がより一層好ましい。砥粒のゼータ電位の上限は、特に制限はないが、例えば100 mVである。

[0070] 前記ゼータ電位は、一般的には、電気泳動方式を用いた装置により測定される。例えば、ゼータサイザー3000HSA（マルバーン社製）、Delsa Nano C（BECKMAN COULTER社製）等の装置によりゼータ電位を測定することができる。

[0071] 条件（A）及び（B）を満たす酸化セリウム粒子の含有量の下限は、絶縁材料の更に高い研磨速度を得る観点から、CMP用研磨液の全質量を基準として、0.05質量%以上が好ましく、0.075質量%以上がより好ましく、0.10質量%以上が更に好ましく、0.15質量%以上が特に好ましく、0.20質量%以上が極めて好ましく、0.25質量%以上が非常に好ましい。前記酸化セリウム粒子の含有量の上限は、砥粒の凝集又は研磨傷の発生頻度を低減する観点から、CMP用研磨液の全質量を基準として、10質量%以下が好ましく、7質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましく、3質量%以下が特に好ましく、2質量%以下が極めて好ましく、

1 質量%以下が非常に好ましい。

[0072] 本実施形態に係るCMP用研磨液は、砥粒として、酸化セリウム粒子と他の粒子とを併用してもよい。このような粒子の構成材料としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア等の酸化物、セリウム等の水酸化物、樹脂などが挙げられる。これらの粒子は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

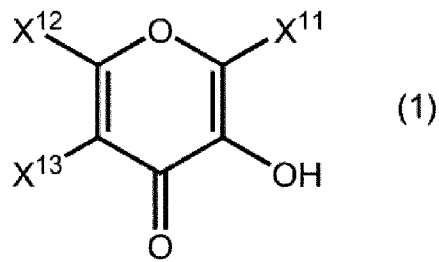
[0073] 砥粒の含有量の下限は、絶縁材料の更に高い研磨速度を得る観点から、CMP用研磨液の全質量を基準として、0.05質量%以上が好ましく、0.075質量%以上がより好ましく、0.10質量%以上が更に好ましく、0.15質量%以上が特に好ましく、0.20質量%以上が極めて好ましく、0.25質量%以上が非常に好ましい。砥粒の含有量の上限は、砥粒の凝集又は研磨傷の発生頻度を低減する観点から、CMP用研磨液の全質量を基準として、10質量%以下が好ましく、7質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましく、3質量%以下が特に好ましく、2質量%以下が極めて好ましく、1質量%以下が非常に好ましい。

[0074] 条件（A）及び（B）を満たす酸化セリウム粒子の含有量は、砥粒の全質量を基準として、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましく、90質量%以上が極めて好ましく、95質量%以上が非常に好ましく、98質量%以上がより一層好ましく、99質量%以上が更に好ましい。砥粒は、実質的に、条件（A）及び（B）を満たす酸化セリウム粒子からなる（実質的に、砥粒の全てが、条件（A）及び（B）を満たす酸化セリウム粒子である）ことが特に好ましい。

[0075] （第一の添加剤：4－ピロン系化合物）

本実施形態に係るCMP用研磨液は、第一の添加剤として、下記一般式（1）で表される4－ピロン系化合物を含有する。第一の添加剤は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[化4]



[式中、X<sup>11</sup>、X<sup>12</sup>及びX<sup>13</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基である。]

[0076] 前記4-ピロン系化合物と前記酸化セリウム粒子とを併用することにより、効果的に優れた段差解消特性が得られる。かかる効果が奏される要因は必ずしも明らかではないが、本発明者は以下のように推測している。まず、上述のとおり、真球度S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub>が小さい粒子では、形状が真球に近くない粒子と比較して、被研磨面へ接触できる粒子の数が増えることから、砥粒と絶縁材料の表面との化学的結合箇所が増えると推測される。このように砥粒と絶縁材料との結合箇所が多い状態において、上述した特定構造を有する4-ピロン系化合物を添加剤として使用することで、砥粒と絶縁材料との相互作用が大きくなる。これにより、研磨時に、凹部と比べて高い荷重がかかる（強い摩擦力がかかる）凸部の研磨が効率的に進行すると推測される。このように砥粒と絶縁材料との結合箇所が多い状態において4-ピロン系化合物の影響で砥粒と絶縁材料との相互作用が大きいためから摩擦力が凸部にかけやすいのに対し、凹部、及び、段差が小さくなってきた場合の絶縁材料の平坦面等にかかる摩擦力は、凸部にかかる摩擦力と比べて弱いため、前記凹部及び前記平坦面の研磨は比較的進行しないと推測される。

[0077] 本発明者らは、種々の有機化合物を添加剤として使用して研磨液を多数調製した上で、研磨液に含まれる砥粒の凝集の有無を調べるために経時的に粒子径の測定を行った。その結果、本発明者らは、有機化合物の中でも前記4-ピロン系化合物を添加剤として研磨液が含有すると、上述の効果に加えて砥粒の凝集を抑制できるという効果が奏されることを見出した。このような

4-ピロン系化合物は、砥粒と絶縁材料との相互作用を大きくし得る添加剤であるにもかかわらず、砥粒同士の静電的反発力等の反発力を弱める効果がないため、砥粒の凝集を抑制することができると考えられる。

[0078] 本実施形態の4-ピロン系化合物は、少なくともカルボニル基の炭素原子に隣接している炭素原子にヒドロキシ基が結合した構造を有する。ここで、「4-ピロン系化合物」とは、オキシ基及びカルボニル基が含まれると共に、オキシ基に対してカルボニル基が4位に位置している6員環（ $\gamma$ -ピロン環）構造を有する複素環式化合物である。本実施形態の4-ピロン系化合物は、この $\gamma$ -ピロン環におけるカルボニル基に隣接している炭素原子にヒドロキシ基が結合しており、それ以外の炭素原子には、水素原子以外の置換基が置換していてもよい。

[0079] 前記1価の置換基としては、アルデヒド基、ヒドロキシ基（水酸基）、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、臭素原子、塩素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、ニトロ基、ヒドラジン基、アルキル基（OH、COOH、Br、Cl、I又はNO<sub>2</sub>で置換されていてもよい。ヒドロキシアルキル基等）、アリール基、アルケニル基等が挙げられる。アルキル基の炭素数は、例えば1～8である。アリール基の炭素数は、例えば6～12である。アルケニル基の炭素数は、例えば1～8である。1価の置換基としては、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0080] X<sup>11</sup>、X<sup>12</sup>及びX<sup>13</sup>として1価の置換基を有する場合、1価の置換基は、合成が簡易である観点から、オキシ基に隣接する炭素原子に結合していることが好ましく、すなわち、X<sup>11</sup>及びX<sup>12</sup>の少なくとも一方が1価の置換基であることが好ましい。また、砥粒の研磨能力の向上効果が得られやすい観点から、X<sup>11</sup>、X<sup>12</sup>及びX<sup>13</sup>のうち少なくとも2つが水素原子であることが好ましく、X<sup>11</sup>、X<sup>12</sup>及びX<sup>13</sup>のうち2つが水素原子であることがより好ましい。

[0081] 第一の添加剤としては、更に優れた段差解消特性を得る観点から、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン（別名：3-ヒドロキシ-2-メチル-

4 H-ピラン-4-オン又はマルトール)、5-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)-4-ピロン(別名:5-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)-4 H-ピラン-4-オン)、及び、2-エチル-3-ヒドロキシ-4-ピロン(別名:2-エチル-3-ヒドロキシ-4 H-ピラン-4-オン)からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましく、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン及び5-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)-4-ピロンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物がより好ましい。これらの化合物は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。これらの化合物を二種以上組み合わせて含むと、凹凸を有していない絶縁材料の研磨速度を更に向上させる効果、及び、面内均一性を向上させる効果を得ることができる。

[0082] 第一の添加剤は、水溶性であることが好ましい。水への溶解度が高い化合物を使用することで、所望の量の第一の添加剤を良好に研磨液中に溶解させることが可能であり、研磨速度の向上効果、及び、砥粒の凝集の抑制効果をより一層高水準に得ることができる。常温(25℃)の水100gに対する第一の添加剤の溶解度の下限は、0.001g以上が好ましく、0.005g以上がより好ましく、0.01g以上が更に好ましく、0.05g以上が特に好ましい。なお、溶解度の上限は特に制限はない。

[0083] 第一の添加剤の含有量の下限は、CMP用研磨液の全質量を基準として、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上が更に好ましく、0.015質量%以上が特に好ましい。第一の添加剤の含有量が0.001質量%以上であると、0.001質量%未満の場合と比較して安定した研磨速度を達成しやすい。第一の添加剤の含有量の上限は、CMP用研磨液の全質量を基準として、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、0.50質量%以下が特に好ましく、0.30質量%以下が極めて好ましく、0.20質量%以下が非常に好ましく、0.10質量%以下がより一層好ましい。第一の添加剤の含有量が5質量%以下であると、5質量%を超える場合

と比較して砥粒の凝集を抑制しやすく、絶縁材料の高い研磨速度を達成しやすい。

[0084] (第二の添加剤：芳香族ポリオキシアルキレン化合物)

芳香族ポリオキシアルキレン化合物は、例えば、ストッパ材料の研磨速度が過度に高くなることを抑制する効果がある。この効果が生じる理由は、芳香族ポリオキシアルキレン化合物がストッパ材料を被覆することにより、ストッパ材料の研磨が抑制されるものと推測される。このような効果は、ストッパ材料がポリシリコンである場合により顕著に得られる。

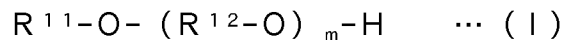
[0085] 芳香族ポリオキシアルキレン化合物は、芳香環を有する置換基をポリオキシアルキレンの末端に導入した化合物である。芳香環は、ポリオキシアルキレン鎖に直接結合していてもよく、直接結合していなくてもよい。芳香環は、単環であってもよく、多環であってもよい。また、芳香族ポリオキシアルキレン化合物は、芳香環を有する置換基を介して複数のポリオキシアルキレン鎖が結合する構造を有していてもよい。ポリオキシアルキレン鎖は、合成が簡易である観点から、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン鎖が好ましい。ポリオキシアルキレン鎖の構造単位数（オキシアルキレン構造の構造単位数）は、ストッパ材料を効率よく被覆する観点から、15以上が好ましい。

[0086] 芳香環を有する置換基としては、芳香環が芳香族ポリオキシアルキレン化合物の末端に位置する場合、アリール基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基等の単環芳香族基；ナフチル基等の多環芳香族などが挙げられ、これらの芳香族基は置換基を更に有していてもよい。芳香族基に導入される置換基としては、アルキル基、ビニル基、アリル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲノ基、ヒドロキシ基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、スチレン基、芳香族基等が挙げられ、ストッパ材料を効率よく被覆する観点から、アルキル基及びスチレン基が好ましい。

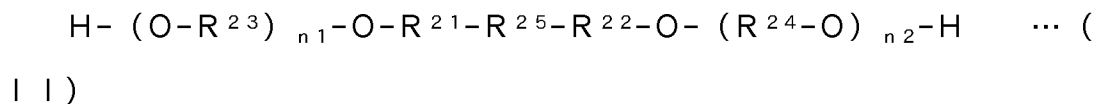
[0087] 芳香環を有する置換基としては、芳香環が芳香族ポリオキシアルキレン化

化合物の主鎖中に位置する場合、アリーレン基等が挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等の単環芳香族基；ナフチレン基等の多環芳香族などが挙げられ、これらの芳香族基は置換基を更に有していてもよい。芳香族基に導入される置換基としては、アルキル基、ビニル基、アリル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、スチレン基、芳香族基等が挙げられる。

[0088] 芳香族ポリオキシアルキレン化合物は、ストッパ材料を効率よく被覆する観点から、下記一般式（Ⅰ）又は一般式（ⅠⅠ）で表される化合物であることが好ましい。



[式（Ⅰ）中、 $R^{11}$ は、置換基を有していてもよいアリール基を表し、 $R^{12}$ は、置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表し、 $m$ は、15以上の整数を表す。]



[式（ⅠⅠ）中、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表し、 $n1$ 及び $n2$ は、それぞれ独立に15以上の整数を表す。]

[0089] ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択性が更に向上する観点から、式（Ⅰ）又は式（ⅠⅠ）は下記条件の少なくとも一つを満たすことが好ましい。

- ・ $R^{11}$ としては、芳香環を有する置換基として例示した前記のアリール基が好ましく、スチレン基又はアルキル基が置換基として導入されたフェニル基がより好ましい。

- ・ $R^{21}$ 及び $R^{22}$ としては、芳香環を有する置換基として例示した前記のアリーレン基が好ましい。

・  $R^{12}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ としては、エチレン基、 $n$ -プロピレン基が好ましい。

・  $m$ は、15以上が好ましく、30以上がより好ましい。

・  $m$ は、20000以下が好ましく、10000以下がより好ましく、5000以下が更に好ましく、1000以下が特に好ましい。

・  $n_1$ 及び $n_2$ は、15以上が好ましく、30以上がより好ましい。

・  $n_1$ 及び $n_2$ は、20000以下が好ましく、10000以下がより好ましく、5000以下が更に好ましく、1000以下が特に好ましい。

[0090] 式(1)で表される芳香族ポリオキシアルキレン化合物としては、ポリオキシアルキレンフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンクミルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンベンジルエーテル等が挙げられる。具体的には、式(1)で表される芳香族ポリオキシアルキレン化合物としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えば、第一工業製薬株式会社製、エマルジットシリーズ）、ポリオキシエチレンノニルプロペニルフェニルエーテル（例えば、第一工業製薬株式会社製、アクアロンRNシリーズ）、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル（例えば、花王株式会社製、エマルゲンA-500；第一工業製薬株式会社製、ノイゲンEA-7シリーズ）、ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンベンジルエーテル等が挙げられる。式(11)で表される芳香族ポリオキシアルキレン化合物としては、2,2-ビス(4-ポリオキシエチレンオキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

[0091] 芳香族ポリオキシアルキレン化合物は、研磨選択性及び平坦性等の研磨特性を調整する目的で、一種類単独で又は二種類以上を組み合わせる使用することができる。

[0092] 芳香族ポリオキシアルキレン化合物の重量平均分子量の下限は、研磨選択性に更に優れる観点から、1000以上が好ましく、1500以上がより好

ましく、2000以上が更に好ましく、4000以上が特に好ましい。芳香族ポリオキシアルキレン化合物の重量平均分子量の上限は、研磨選択性に更に優れる観点から、1000000以下が好ましく、500000以下がより好ましく、250000以下が更に好ましく、100000以下が特に好ましく、50000以下が極めて好ましく、10000以下が非常に好ましく、8000以下がより一層好ましく、5000以下が更に好ましい。

[0093] なお、芳香族ポリオキシアルキレン化合物の重量平均分子量は、例えば、標準ポリスチレンの検量線を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により下記の条件で測定することができる。

使用機器：日立L-6000型〔株式会社日立製作所製〕

カラム：ゲルパックGL-R420+ゲルパックGL-R430+ゲルパックGL-R440〔日立化成株式会社製 商品名、計3本〕

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

流量：1.75 mL/min

検出器：L-3300RI〔株式会社日立製作所製〕

[0094] 芳香族ポリオキシアルキレン化合物の含有量は、CMP用研磨液の全質量を基準として、0.01質量%以上が好ましい。これにより、ストッパ材料の研磨速度を更に抑制することができる。同様の観点で、芳香族ポリオキシアルキレン化合物の含有量の下限は、CMP用研磨液の全質量を基準として、0.05質量%以上がより好ましく、0.10質量%以上が更に好ましく、0.20質量%以上が特に好ましく、0.25質量%以上が極めて好ましい。芳香族ポリオキシアルキレン化合物の含有量の上限は、特に制限はないが、安定性及び生産性に優れる観点から、CMP用研磨液の全質量を基準として、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましく、2質量%以下が特に好ましく、1質量%以下が極めて好ましく、0.7質量%以下が非常に好ましく、0.5質量%以下がより一層好ましい。

[0095] (第三の添加剤：陽イオン性ポリマ)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、前記第一の添加剤（４－ピロン系化合物）及び前記第二の添加剤（芳香族ポリオキシアルキレン化合物）の他に、第三の添加剤として陽イオン性ポリマを含有することができる。すなわち、第三の添加剤としては、前記第一の添加剤又は前記第二の添加剤に該当する化合物を除く。本実施形態に係るCMP用研磨液は、前記第二の添加剤及び第三の添加剤の少なくとも一方を含有することができる。

[0096] 「陽イオン性ポリマ」とは、カチオン基、又は、カチオン基にイオン化され得る基を主鎖又は側鎖に有するポリマとして定義される。カチオン基としては、アミノ基、イミノ基、シアノ基等が挙げられる。

[0097] 陽イオン性ポリマは、芳香族ポリオキシアルキレン化合物と併用することにより、ストッパ材料の研磨速度が過度に高くなることを更に抑制する効果がある。また、陽イオン性ポリマは、芳香族ポリオキシアルキレン化合物がストッパ材料に加えて絶縁材料を過度に被覆することにより絶縁材料の研磨速度が低下することを抑制可能であり、絶縁材料の研磨速度を更に向上させる効果もある。そのため、芳香族ポリオキシアルキレン化合物と陽イオン性ポリマとを併用した場合、陽イオン性ポリマが芳香族ポリオキシアルキレン化合物と相互作用することにより、ストッパ材料の研磨速度を更に抑制することができると共に、絶縁材料の研磨速度を更に向上させることができると考えられる。

[0098] 陽イオン性ポリマとしては、アリルアミン、ジアリルアミン、ビニルアミン、エチレンイミン及びこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも一種の単量体成分を重合させることにより得られる重合体（アリルアミン重合体、ジアリルアミン重合体、ビニルアミン重合体、エチレンイミン重合体）；キトサン及びキトサン誘導体等の多糖類などが挙げられる。

[0099] アリルアミン重合体は、アリルアミン又はその誘導体を重合させることにより得られる重合体である。アリルアミン誘導体としては、アルコキシカルボニル化アリルアミン、メチルカルボニル化アリルアミン、アミノカルボニ

ル化アリルアミン、尿素化アリルアミン等が挙げられる。

[0100] ジアリルアミン重合体は、ジアリルアミン又はその誘導体を重合させることにより得られる重合体である。ジアリルアミン誘導体としては、メチルジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム塩、ジアリルメチルエチルアンモニウム塩、アシル化ジアリルアミン、アミノカルボニル化ジアリルアミン、アルコキシカルボニル化ジアリルアミン、アミノチオカルボニル化ジアリルアミン、ヒドロキシアルキル化ジアリルアミン等が挙げられる。アンモニウム塩としては、アンモニウムクロリド、アンモニウムアルキルサルフェイト（例えばアンモニウムエチルサルフェイト）等が挙げられる。

[0101] ビニルアミン重合体は、ビニルアミン又はその誘導体を重合させることにより得られる重合体である。ビニルアミン誘導体としては、アルキル化ビニルアミン、アミド化ビニルアミン、エチレンオキサイド化ビニルアミン、プロピレンオキサイド化ビニルアミン、アルコキシ化ビニルアミン、カルボキシメチル化ビニルアミン、アシル化ビニルアミン、尿素化ビニルアミン等が挙げられる。

[0102] エチレンジイミン重合体は、エチレンジイミン又はその誘導体を重合させることにより得られる重合体である。エチレンジイミン誘導体としては、アミノエチル化アクリル重合体、アルキル化エチレンジイミン、尿素化エチレンジイミン、プロピレンオキサイド化エチレンジイミン等が挙げられる。

[0103] 陽イオン性ポリマは、アリルアミン、ジアリルアミン、ビニルアミン、エチレンジイミン及びこれらの誘導体以外の単量体成分由来の構造単位を有していてもよい。陽イオン性ポリマは、例えば、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、マレイン酸又は二酸化硫黄等に由来する構造単位を有していてもよい。

[0104] 陽イオン性ポリマは、アリルアミン、ジアリルアミン、ビニルアミン又はエチレンジイミンの単独重合体（ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、ポリビニルアミン又はポリエチレンジイミン）であってもよく、アリルアミン、

ジアリルアミン、ビニルアミン、エチレンイミン又はこれらの誘導体由来の構造単位を有する共重合体であってもよい。共重合体において構造単位の配列は任意である。例えば、（a）それぞれ同種の構造単位が連続したブロック共重合の形態、（b）構造単位A及び構造単位Bが特に秩序なく配列したランダム共重合の形態、（c）構造単位A及び構造単位Bが交互に配列した交互共重合の形態等の任意の形態をとり得る。

[0105] 前記共重合体としては、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択性を更に向上させる観点から、アクリルアミドを単量体成分として含む組成物を重合させて得られる共重合体が好ましく、ジアリルジメチルアンモニウム塩とアクリルアミドとを単量体成分として含む組成物を重合させて得られる共重合体がより好ましく、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体が更に好ましい。

[0106] 前記陽イオン性ポリマの中でも、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択性を更に向上させる観点、及び、絶縁材料の研磨速度を更に向上させる観点から、アリルアミン重合体、ジアリルアミン重合体、ビニルアミン重合体等のアミンポリマが好ましく、ポリアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドがより好ましい。陽イオン性ポリマは、研磨選択性及び平坦性等の研磨特性を調整する目的で、一種類単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0107] 陽イオン性ポリマの重量平均分子量の下限は、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択性を更に向上させる観点から、100以上が好ましく、300以上がより好ましく、500以上が更に好ましく、1000以上が特に好ましく、1500以上が極めて好ましい。陽イオン性ポリマの重量平均分子量の上限は、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択性を更に向上させる観点から、1000000以下が好ましく、600000以下がより好ましく、300000以下が更に好ましく、200000以下が特に好ましい。なお、陽イオン性ポリマの重量平均分子量は、第二の添加剤の重量平均分子量と同様の方法により測定することができる。

[0108] 陽イオン性ポリマの含有量の下限は、研磨選択性及び平坦性を更に向上させる観点から、CMP用研磨液の全質量を基準として、0.00001質量%以上が好ましく、0.00003質量%以上がより好ましく、0.00005質量%以上が更に好ましく、0.00006質量%以上が特に好ましく、0.00007質量%以上が極めて好ましい。陽イオン性ポリマの含有量の上限は、研磨選択性に更に優れる観点から、CMP用研磨液の全質量を基準として、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましく、0.01質量%以下が特に好ましく、0.005質量%以下が極めて好ましく、0.001質量%以下が非常に好ましく、0.0005質量%以下がより一層好ましく、0.0003質量%以下が更に好ましく、0.0002質量%以下が特に好ましい。陽イオン性ポリマの含有量は、絶縁材料の研磨速度、ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨選択性、及び、平坦性を更に向上させる観点から、絶縁材料の作製方法（例えば種類及び膜付け条件）に応じて適宜調整することが好ましい。

[0109] （第四の添加剤）

本実施形態に係るCMP用研磨液は、第四の添加剤として飽和モノカルボン酸を更に含有することが好ましい。本実施形態に係るCMP用研磨液は、前記第二の添加剤、前記第三の添加剤及び第四の添加剤からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することができる。第四の添加剤と前記第一の添加剤とを併用することにより、凹凸を有していない絶縁材料（例えば、凹凸を有していないウエハ（ブランケットウエハ）の絶縁材料）を更に良好な研磨速度で研磨できる。一般に、凹凸を有するウエハの研磨では、凸部が優先的に研磨され、研磨が進行するに従って被研磨面が平坦になる。この場合、被研磨面の研磨速度はブランケットウエハの研磨速度に近づく傾向がある。そのため、凹凸を有する絶縁材料の研磨速度だけでなく、凹凸を有していない絶縁材料の研磨速度にも優れる研磨液は、全研磨工程を通じて良好な研磨速度が得られる点で好ましい。また、第四の添加剤と前記第一の添加剤とを併用することにより、凹凸を有する絶縁材料（例えば半導体基板）の更に高

い研磨速度を達成しつつ、凹凸を有していない絶縁材料（例えば半導体基板）の研磨速度を向上させると共に、研磨速度の被研磨面内のばらつきの指標である面内均一性を向上させることができる。

[0110] 飽和モノカルボン酸の炭素数は、凹凸を有していない絶縁材料（例えば半導体基板）の研磨速度の向上効果及び面内均一性の向上効果が更に良好に得られる観点から、2～6が好ましい。飽和モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヒドロアンゲリカ酸、カプロン酸、2-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2,3-ジメチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2,2-ジメチルブタン酸及び3,3-ジメチルブタン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。飽和モノカルボン酸の炭素数は、絶縁材料の更に高い研磨速度を得る観点から、3以上がより好ましい。また、水溶性が良好であることから研磨液において使用しやすい観点、及び、安価で入手しやすい観点から、炭素数2又は3の飽和モノカルボン酸が好ましく、具体的には、酢酸、プロピオン酸が好ましい。以上より、研磨速度、水溶性、入手容易性等のバランスをとる点ではプロピオン酸が特に好ましい。飽和モノカルボン酸は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0111] 第四の添加剤として飽和モノカルボン酸を使用する場合、飽和モノカルボン酸の含有量は、CMP用研磨液の全質量を基準として、0.001～5質量%が好ましい。これにより、凹凸を有していない絶縁材料（例えば半導体基板）の研磨速度の向上効果及び面内均一性の向上効果が更に効率的に得られる。また、飽和モノカルボン酸の含有量の下限は、CMP用研磨液の全質量を基準として、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.010質量%以上が更に好ましく、0.020質量%以上が特に好ましい。飽和モノカルボン酸の含有量が0.001質量%以上であると、凹凸を有していない絶縁材料を更に良好な研磨速度で研磨しやすいという飽和モノカルボン酸の効果が得られやすい。飽和モノカルボン酸の含有量の上限は、CMP用研磨液の全質量を基準として、5質量%以下が好

ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましく、0.5質量%以下が極めて好ましく、0.1質量%以下が非常に好ましく、0.05質量%以下がより一層好ましく、0.03質量%以下が更に好ましい。飽和モノカルボン酸の含有量が5質量%以下であると、5質量%を超える場合と比較して砥粒の凝集を抑制しやすいと共に、高い研磨速度及び良好な面内均一性が達成されやすい。

[0112] (水)

CMP用研磨液の調製に用いる水としては、特に制限されるものではないが、脱イオン水、イオン交換水、超純水等が好ましい。なお、必要に応じて、エタノール、アセトン等の極性溶媒などを水と併用してもよい。

[0113] (その他の成分)

本実施形態に係るCMP用研磨液は、砥粒の分散安定性、被研磨面の平坦性及び／又は被研磨面の研磨速度を更に向上させる観点から、界面活性剤、デキストリン等を含有することができる。界面活性剤としては、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等が挙げられ、非イオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0114] 非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル誘導体、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、アセチレン系ジオールのオキシエチレン付加体等のエーテル型界面活性剤；ソルビタン脂肪酸エステル、グリセロールボレイト脂肪酸エステル等のエステル型界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルアミン等のアミノエーテル型界面活性剤；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエステル等のエーテルエステル型界面活性剤；脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪

酸アルカノールアミド等のアルカノールアミド型界面活性剤；アセチレン系ジオールのオキシエチレン付加体；ポリビニルピロリドン；ポリアクリルアミド；ポリジメチルアクリルアミド；ポリビニルアルコールなどが挙げられる。これらは、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0115] 本実施形態に係るCMP用研磨液は、界面活性剤以外に、所望とする特性に合わせてその他の成分を更に含有していてもよい。このような成分としては、後述するpH調整剤、pHの変動を抑えるためのpH緩衝剤、アミノカルボン酸、環状モノカルボン酸等が挙げられる。これらの成分の含有量は、CMP用研磨液による前記効果を過度に低下させない範囲が好ましい。

[0116] (pH)

CMP用研磨液のpHの上限は、8.0未満が好ましく、7.0以下がより好ましく、6.0以下が更に好ましく、5.0以下が特に好ましい。pHが8.0未満であると、8.0以上である場合と比較して砥粒の凝集等を抑制しやすいと共に、前記添加剤の添加効果が得られやすい。CMP用研磨液のpHの下限は、1.5以上が好ましく、2.0以上がより好ましく、2.5以上が更に好ましく、3.0以上が特に好ましい。pHが1.5以上であると、1.5未満の場合と比較して絶縁材料のゼータ電位の絶対値を大きな値に容易に調整することができる。なお、pHは、液温25℃におけるpHと定義する。

[0117] また、CMP用研磨液のpHを1.5以上8.0未満の範囲内に調整することで、次の2つの効果が容易に得られると考えられる。

(a) プロトン又はヒドロキシアニオンが、添加剤として配合した化合物に作用して当該化合物の化学形態が変化し、基板表面の絶縁材料又はストップパ材料（窒化珪素等）に対する濡れ性及び親和性が向上する。

(b) 砥粒が酸化セリウム粒子であるため、砥粒と絶縁材料との接触効率が向上し、高い研磨速度が達成されやすい。これは、酸化セリウムのゼータ電位の符号が正である場合、絶縁材料のゼータ電位の符号が負であり、両者

の間に静電的引力が働くためである。

[0118] CMP用研磨液のpHは、添加剤として使用する化合物の種類によって変化し得るため、pHを前記の範囲に調整するために添加剤としてpH調整剤を用いてもよい。pH調整剤としては、特に制限はないが、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸等の酸；水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の塩基などが挙げられる。前記第四の添加剤（飽和モノカルボン酸）をpH調整剤として用いてもよい。

[0119] 本実施形態に係るCMP用研磨液のpHは、pHメータ（例えば、電気化学計器株式会社製の型番PHL-40）で測定することができる。例えば、フタル酸塩pH緩衝液（pH4.01）と中性リン酸塩pH緩衝液（pH6.86）を標準緩衝液として用いてpHメータを2点校正した後、pHメータの電極を研磨液に入れて、2分以上経過して安定した後の値を測定する。このとき、標準緩衝液と研磨液の液温は共に25℃とする。

[0120] <CMP用研磨液の調製法及び使用法>

CMP用研磨液は、（A）通常タイプ、（B）濃縮タイプ及び（C）2液タイプに分類でき、タイプによって調製法及び使用法が相違する。（A）通常タイプは、研磨時に希釈等の前処理をせずにそのまま使用できる研磨液である。（B）濃縮タイプは、保管又は輸送の利便性を考慮し、（A）通常タイプと比較して含有成分を濃縮した研磨液である。（C）2液タイプは、保管時又は輸送時において、一定の成分を含む液Aと、他の成分を含む液Bとに分けた状態としておき、使用に際してこれらの液を混合して使用する研磨液である。

[0121] （A）通常タイプは、前記特定の化合物を含む添加剤、砥粒、及び、必要に応じてその他の成分を、主な分散媒である水に溶解又は分散させることによって得ることができる。例えば、CMP用研磨液の全質量を基準として、含有量0.5質量%の砥粒、及び、含有量0.1質量%の添加剤を含有するCMP用研磨液1000gを調製するには、CMP用研磨液全量に対して砥粒5g、添加剤1gとなるように配合量を調整すればよい。

- [0122] (B)濃縮タイプは、使用直前に、含有成分の含有量が所望の含有量に調整されるように水で希釈される。希釈後、(A)通常タイプと同程度の液状特性(pH、砥粒の粒子径等)及び研磨特性(絶縁材料の研磨速度、窒化珪素との選択比等)を再現できるまで、任意の時間にわたって攪拌及び／又は砥粒の分散処理を行ってもよい。(B)濃縮タイプでは、濃縮の度合いに応じて容積が小さくなるため、保管及び輸送にかかるコストを減らすことができる。
- [0123] 濃縮倍率は、1.5倍以上が好ましく、2倍以上がより好ましく、3倍以上が更に好ましく、5倍以上が特に好ましい。濃縮倍率が1.5倍以上であると、1.5倍未満の場合と比較して保管及び輸送に関するメリットを得ることができる。濃縮倍率は、50倍以下が好ましく、40倍以下がより好ましく、30倍以下が更に好ましい。濃縮倍率が50倍以下であると、50倍を超える場合と比較して砥粒の凝集を抑制しやすい。
- [0124] (B)濃縮タイプの使用に際して注意すべき点は、水による希釈の前後でpHが変化する点である。(A)通常タイプと同じpHの研磨液を(B)濃縮タイプから調製するには、水との混合によるpH上昇を考慮に入れ、(B)濃縮タイプの研磨液のpHを予め低めに設定しておけばよい。例えば、二酸化炭素が溶解した水(pH:約5.6)を使用し、pH4.0の(B)濃縮タイプの研磨液を10倍に希釈した場合、希釈後の研磨液はpHが4.3程度にまで上昇する。
- [0125] (B)濃縮タイプのpHは、水による希釈後において適したpHの研磨液を得る観点から、1.5~7.0が好ましい。pHの下限は、2.0以上がより好ましく、2.5以上が更に好ましい。pHの上限は、砥粒の凝集を抑制する観点から、7.0以下が好ましく、6.7以下がより好ましく、6.0以下が更に好ましく、5.5以下が特に好ましい。
- [0126] (C)2液タイプは、(B)濃縮タイプと比較して砥粒の凝集等を回避できるという利点がある。液A及び液Bがそれぞれ含有する成分は任意である。第一実施形態において液Aは、例えば、砥粒と、必要に応じて配合される

界面活性剤等とを含むスラリーである。第一実施形態において液Bは、例えば、第一の添加剤と、必要に応じて配合される他の成分（第四の添加剤等）とを含む溶液である。第二実施形態において液Aは、例えば、砥粒、第一の添加剤と、必要に応じて配合される他の成分（第四の添加剤等）とを含むスラリーである。第二実施形態において液Bは、例えば、第二の添加剤及び第三の添加剤と、必要に応じて配合される界面活性剤等とを含む溶液である。この場合、液Aにおける砥粒の分散性を高めるため、任意の酸又は塩基を液Aに配合してpH調整を行ってもよい。

[0127] (C) 2液タイプの研磨液は、各成分が混合された状態では、砥粒の凝集等によって研磨特性が比較的短時間で低下する場合に有用である。なお、保管及び輸送にかかるコスト削減の観点から、液A及び液Bの少なくとも一方が濃縮タイプであってもよい。この場合、研磨液を使用する際に、液Aと液Bと水とを混合すればよい。液A及び液Bの濃縮倍率及びpHは任意であり、最終的な混合物の液状特性及び研磨特性が(A)通常タイプの研磨液と同程度であればよい。

[0128] <研磨方法>

本実施形態に係る研磨方法は、本実施形態に係るCMP用研磨液を用いて絶縁材料を研磨する研磨工程を備える。本実施形態に係る研磨方法は、例えば、表面に絶縁材料を有する基板を研磨する研磨方法であって、本実施形態に係るCMP用研磨液を用いて前記絶縁材料を研磨する研磨工程を備える。例えば、本実施形態に係る研磨方法は、本実施形態に係るCMP用研磨液が、表面に絶縁材料を有する基板における前記絶縁材料と、所定の研磨用の部材（研磨部材。例えば研磨パッド（研磨布））との間に供給された状態で、絶縁材料を研磨部材に押し当てると共に基板と研磨部材の少なくとも一方を動かすことにより、研磨部材によって絶縁材料を研磨する研磨工程を含む。研磨工程では、絶縁材料の少なくとも一部を研磨して除去する。研磨工程では、例えば、各成分の含有量及びpH等が調整された研磨液を使用し、表面に絶縁材料を有する基板をCMP技術によって平坦化する。

[0129] 絶縁材料としては、無機絶縁材料、有機絶縁材料等が挙げられる。前記絶縁材料は、リン、ホウ素等の元素がドーピングされていてもよい。無機絶縁材料としては、シリコン系絶縁材料等が挙げられ、具体的には、珪素原子及び酸素原子を含む酸化珪素系材料、珪素原子及び炭素原子を含む炭化珪素系材料、珪素原子及び窒素原子を含む窒化珪素系材料等が挙げられる。段差解消特性に優れる効果をより効率的に得るためには、表面に水酸基（例えばシラノール基）をもちうる酸化珪素系材料が好ましく、酸化珪素がより好ましい。有機絶縁材料としては、全芳香族系低誘電率絶縁材料等が挙げられる。前記絶縁材料としては、更に高い研磨速度を達成する観点から、無機絶縁材料が好ましく、シリコン系絶縁材料がより好ましく、酸化珪素が更に好ましい。絶縁材料は、例えば、膜状（絶縁膜）であってもよい。

[0130] 第二実施形態に係るCMP用研磨液を用いた研磨方法によれば、ストッパ材料の高いストップ性を得ることができる。このような研磨方法は、ストッパ材料を含むストッパを用いて、凹凸を有する絶縁材料を研磨することに適している。第二実施形態に係るCMP用研磨液を用いた研磨方法は、前記絶縁材料を研磨し、ストッパが露出した段階で研磨を停止する研磨方法に適している。これは、第二実施形態に係るCMP用研磨液が、絶縁材料の高い研磨速度、及び、ストッパ材料の高いストップ性を達成できるためである。第二実施形態に係るCMP用研磨液を用いた研磨方法では、ストッパ材料に対して絶縁材料を選択的に研磨できる。ストッパ材料に対する絶縁材料の研磨速度比（絶縁材料の研磨速度／ストッパ材料の研磨速度）としては、30以上が好ましく、50以上がより好ましく、100以上が更に好ましい。

[0131] ストッパ材料としては、窒化珪素、ポリシリコン等が挙げられ、更に高いストップ性を達成する観点から、ポリシリコンが好ましい。

[0132] 本実施形態に係る研磨方法は、デバイスの製造過程において、表面に絶縁材料を有する基板を研磨することに適している。デバイスとしては、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体；DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ）、

S R A M（スタティック・ランダム・アクセス・メモリ）、E P R O M（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ）、マスク R O M（マスク・リード・オンリー・メモリ）、E E P R O M（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリ）、フラッシュメモリ等の記憶素子；マイクロプロセッサ、D S P、A S I C等の理論回路素子；M M I C（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子；混成集積回路（ハイブリッド I C）；発光ダイオード；電荷結合素子等の光電変換素子などが挙げられる。

[0133] 本実施形態に係る C M P 用研磨液は、被研磨面の状態に大きく依存することなく、絶縁材料の高い研磨速度を達成できる。そのため、当該 C M P 用研磨液を用いた研磨方法は、従来の C M P 用研磨液を用いた方法では高い研磨速度を達成することが困難であって基板に対しても適用できる。

[0134] 本実施形態に係る研磨方法は、表面に凹凸（段差）を有する被研磨面の平坦化に特に適している。このような被研磨面を有する基板としては、例えば、ロジック用の半導体デバイスの基板が挙げられる。また、基板の表面は、T 字形状又は格子形状の凹部又は凸部を有していてもよく、本実施形態に係る研磨方法は、上（基板の前記表面に対向する方向）から見たときに凹部又は凸部が T 字形状又は格子形状に設けられた部分を有する基板を研磨することに適している。例えば、メモリセルを有する半導体基板（例えば、D R A M、フラッシュメモリ等のデバイスの基板）の表面に設けられた絶縁材料を高い研磨速度で研磨できる。これらの被研磨対象は、従来の C M P 用研磨液を用いた方法では高い研磨速度を達成することが困難であった被研磨対象であることから、このような効果は、本実施形態に係る C M P 用研磨液が、被研磨面の凹凸形状に大きく依存することなく、高い研磨速度を達成できることを示している。

[0135] なお、本実施形態に係る研磨方法を適用できる基板は、被研磨面の全体が一種類の被研磨材料によって形成された基板に限らず、被研磨面が二種類以上の被研磨材料によって形成された基板であってもよい。

[0136] 本実施形態に係る研磨方法は、特に、STI形成工程、ILD形成工程等におけるCMPに適している。図1を参照しながら、本実施形態に係る研磨方法を用いたCMPによって基板（ウエハ）にSTI構造を形成するプロセスについて説明する。本実施形態に係る研磨方法は、例えば、酸化珪素13を高い研磨速度で研磨する第一の研磨工程（荒削り工程）と、残りの酸化珪素13を比較的低い研磨速度で研磨する第二の研磨工程（仕上げ工程）とを有する。

[0137] 図1（a）は研磨前の基板を示す断面図である。図1（b）は第一の研磨工程後の基板を示す断面図である。図1（c）は第二の研磨工程後の基板を示す断面図である。図1に示すように、STI構造を形成する過程では、シリコン基板11上に配置された酸化珪素13の段差（酸化珪素の厚さの標高差）Dを解消するため、部分的に突出した不要な箇所をCMPによって優先的に除去する。なお、表面が平坦化した時点で適切に研磨を停止させるため、酸化珪素13の下には、研磨速度の遅いストッパ（窒化珪素又はポリシリコン）12を予め形成しておくことが好ましい。第一の研磨工程及び第二の研磨工程を経ることによって酸化珪素13の段差Dが解消され、埋め込み部分15を有する素子分離構造が形成される。

[0138] 酸化珪素13を研磨するには、酸化珪素13の表面と研磨パッドとが当接するように、研磨パッド上に基板（ウエハ）を配置し、研磨パッドによって酸化珪素13の表面を研磨する。より具体的には、研磨定盤の研磨パッドに酸化珪素13の被研磨面側を押し当て、被研磨面と研磨パッドとの間にCMP用研磨液を供給しながら、両者を相対的に動かすことによって酸化珪素13を研磨する。

[0139] 本実施形態に係るCMP用研磨液は、第一の研磨工程及び第二の研磨工程のいずれにも適用できる。なお、ここでは、研磨工程を2段階に分けて実施する場合を例示したが、図1（a）に示す状態から図1（c）に示す状態まで一段階で研磨処理することもできる。

[0140] 研磨装置としては、例えば、基板を保持するホルダーと、研磨パッドが貼

り付けられる研磨定盤と、研磨パッド上に研磨液を供給する手段とを備える装置が好ましい。研磨装置としては、荏原製作所株式会社製の研磨装置（型番：EPO-111、EPO-222、FREX200、FREX300）、APPLIED MATERIALS製の研磨装置（商品名：Mirra 3400、Reflexion研磨機）等が挙げられる。研磨パッドとしては、特に制限はなく、例えば、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂等を使用することができる。また、研磨パッドは、研磨液が溜まるような溝加工が施されたものが好ましい。

[0141] 研磨条件としては、特に制限はないが、研磨定盤の回転速度は、基板が飛び出すことを抑制する観点から、 $200\text{ min}^{-1}$ 以下が好ましく、基板にかける圧力（加工荷重）は、被研磨面の傷の発生を抑制する観点から、 $100\text{ kPa}$ 以下が好ましい。研磨している間、ポンプ等によって研磨パッドに研磨液を連続的に供給することが好ましい。この供給量に制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。

[0142] 研磨終了後、流水中で基板を十分に洗浄し、基板上に付着した水滴を、スピンドライヤ等を用いて払い落としてから乾燥させることが好ましい。このように研磨することによって、表面の凹凸が解消されて基板全面にわたって平滑な面を得ることができる。被研磨材料の形成、及び、被研磨材料を研磨する工程を所定の回数繰り返すことによって、所望の層数を有する基板を製造することができる。

[0143] このようにして得られた基板は、種々の電子部品として使用することができる。具体例としては、半導体素子；フォトマスク、レンズ、プリズム等の光学ガラス；ITO等の無機導電材料；ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路；光スイッチング素子；光導波路；光ファイバーの端面；シンチレータ等の光学用単結晶；固体レーザ単結晶；青色レーザLED用サファイヤ基板；SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶；磁気ディスク用ガラス基板；磁気ヘッドなどが挙げられる。

## 実施例

[0144] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0145] <酸化セリウム粒子の準備及び特性評価>

表 1 に示す特徴を有する酸化セリウム粒子 1 ～ 9 を含む水分散液を準備した。酸化セリウム粒子の含有量は水分散液の全質量基準で 6 質量％以上に調整した。表 1 中、R は、平均粒子径を示し、S 1 は、平均粒子径 R を有する真球状の仮想酸化セリウム粒子の比表面積を示し、S 2 は、BET 法により測定された酸化セリウム粒子の比表面積を示す。

[0146] 平均粒子径 R は、BECKMAN COULTER 社製のサブミクロン粒子アナライザー「N 5」の単分散モードで測定した。BECKMAN COULTER 社製のサブミクロン粒子アナライザー「N 5」から得られる *I n t e n s i t y* (信号の強さ) が  $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$  の範囲となるように調整 (水により希釈) して得られた酸化セリウム粒子の水分散液を用いて 240 秒の測定を行い、得られた結果を平均粒子径 R として用いた。

[0147] 平均粒子径 R に基づき比表面積 S 1 を求めた。なお、酸化セリウムの密度として  $7.2 \times 10^6 \text{ g/m}^3$  を採用した。

[0148] 比表面積 S 2 は、次のようにして求めた。まず、酸化セリウム粒子の水分散液 100 g を乾燥機に入れた後、 $150^\circ\text{C}$  にて乾燥して酸化セリウム粒子を得た。得られた酸化セリウム粒子約 0.4 g を BET 比表面積測定装置 (NOVA-1200、ユアサアイオニクス株式会社製) の測定セルに入れた後、 $150^\circ\text{C}$  で 60 分間、真空脱気した。吸着ガスとして窒素ガスを用いる定容法で測定し、「*A r e a*」として得られる値を BET 比表面積として得た。前記測定を 2 回行い、その平均値を比表面積 S 2 として求めた。

[0149]

[表1]

|           | R<br>[nm] | S2<br>[m <sup>2</sup> /g] | S1<br>[m <sup>2</sup> /g] | S2/S1 |
|-----------|-----------|---------------------------|---------------------------|-------|
| 酸化セリウム粒子1 | 144.1     | 12.6                      | 5.8                       | 2.17  |
| 酸化セリウム粒子2 | 135.4     | 14.6                      | 6.1                       | 2.39  |
| 酸化セリウム粒子3 | 133.3     | 17.8                      | 6.2                       | 2.87  |
| 酸化セリウム粒子4 | 103.4     | 23.1                      | 8.0                       | 2.89  |
| 酸化セリウム粒子5 | 81.9      | 30.7                      | 10.2                      | 3.01  |
| 酸化セリウム粒子6 | 32.1      | 92.6                      | 25.9                      | 3.58  |
| 酸化セリウム粒子7 | 123.1     | 22.4                      | 6.8                       | 3.29  |
| 酸化セリウム粒子8 | 134.5     | 20.2                      | 6.2                       | 3.26  |
| 酸化セリウム粒子9 | 224.0     | 15.8                      | 3.7                       | 4.27  |

## [0150] &lt;実験A&gt;

## [CMP用研磨液の作製]

表2及び表3に示す成分を容器内に配合した後に混合してCMP用研磨液を調製した。表2及び表3の配合量の単位は「質量%」である。CMP用研磨液のpHは、硝酸又はアンモニア水を用いて、表2及び表3に示す値に調整した。pHは、電気化学計器株式会社製の型番PHL-40を用いて測定した。表2及び表3に示す酸化セリウム粒子1～9は、表1に示す酸化セリウム粒子である。

## [0151] [ゼータ電位の測定]

De l s a N a n o C (BECKMAN COULTER社製)を用いて、CMP用研磨液中の酸化セリウム粒子のゼータ電位を測定した。全てのゼータ電位が15mV以上100mV以下であった。

## [0152] [絶縁膜の研磨]

CMP評価用試験ウエハとして、凹凸を有していない（パターンが形成されていない）ブランケットウエハ（Blanketウエハ）と、凹凸を有する（パターンが形成されている）パターンウエハ（パターン付きウエハ）とを使用した。ブランケットウエハとして、厚さ1000nmの酸化珪素膜をシリコン（Si）基板（直径：300mm）上に有するウエハを用いた。パターンウエハとして、SEMATECH社製の商品名「パターンウエハ764」（直径：300mm、ストッパ：窒化珪素膜）を用いた。

[0153] パターンウエハについて、図2を用いて更に説明する。パターンウエハは、ウエハ21、ストッパ（窒化珪素膜）22及び酸化珪素膜23を有している。図2（a）は、ウエハ21及びストッパ22の一部を拡大した模式断面図である。ウエハ21の表面には複数の溝が形成されており、ウエハ21の凸部表面には、厚さ150nmのストッパ22が形成されている。溝の深さ（凸部の表面から凹部の底面までの段差）は500nmである。以下、凸部をアクティブ部、凹部をトレンチ部という。なお、ウエハ21には、100μm／100μmのトレンチ部／アクティブ部が形成されている。

[0154] 図2（b）は、パターンウエハの一部を拡大した模式断面図である。パターンウエハは、アクティブ部の表面からの酸化珪素膜23の厚さが600nmとなるように、プラズマTEOS法によってアクティブ部及びトレンチ部の上に酸化珪素膜23が形成されている。

[0155] CMP評価用試験ウエハの研磨には、研磨装置（APPLIED MATERIALS社製のReflexion）を用いた。基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにCMP評価用試験ウエハをセットした。研磨装置の直径600mmの研磨定盤に、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッド（ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製、型番IC1010）を貼り付けた。被研磨膜である絶縁膜（酸化珪素膜）が配置された面を下にして前記ホルダーを研磨定盤上に載せ、加工荷重を140gf／cm<sup>2</sup>（13.8kPa）に設定した。

[0156] 前記研磨定盤上に前記CMP用研磨液を250mL／minの速度で滴下しながら、研磨定盤とCMP評価用試験ウエハとをそれぞれ93min<sup>-1</sup>、87min<sup>-1</sup>で回転させて、二種類のCMP評価用試験ウエハをそれぞれ60秒間研磨した。PVAブラシ（ポリビニルアルコールブラシ）を使用して研磨後のウエハを純水でよく洗浄した後、乾燥させた。

[0157] 以下の項目について評価を行った。評価結果を表2及び表3に示す。

（ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度）

光干渉式膜厚装置（大日本スクリーン製造株式会社製、商品名：RE-3

000)を用いて、研磨前後の酸化珪素膜の膜厚を測定し、膜厚変化量の平均から、ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度を算出した。なお、研磨速度の単位はnm/minである。

(パターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度)

光干渉式膜厚装置（大日本スクリーン製造株式会社製、商品名：RE-3000）を用いて、100μm/100μmのアクティブ部（凸部）の研磨前後の膜厚を測定し、膜厚変化量の平均から、パターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度を算出した。なお、研磨速度の単位はnm/minである。

(研磨速度比)

ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度に対するパターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度の比（パターンウエハ/ブランケットウエハ）を算出した。

[0158] [表2]

|                  |           |                       | 実施例   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |
|------------------|-----------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|                  |           |                       | A1    | A2    | A3    | A4    | A5    | A6    | A7    | A8    | A9    | A10   | A11   | A12   | A13   | A14  |
| 配合量              | 研磨粒子      | 酸化セリウム粒子1             | 0.25  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —    |
|                  |           | 酸化セリウム粒子2             | —     | 0.25  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —    |
|                  |           | 酸化セリウム粒子3             | —     | —     | 0.25  | —     | —     | 0.05  | 1.00  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.25 |
|                  |           | 酸化セリウム粒子4             | —     | —     | —     | 0.25  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —    |
|                  |           | 酸化セリウム粒子5             | —     | —     | —     | —     | 0.25  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —    |
|                  |           | 酸化セリウム粒子6             | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —    |
|                  |           | 酸化セリウム粒子7             | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —    |
|                  |           | 酸化セリウム粒子8             | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —    |
|                  |           | 酸化セリウム粒子9             | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —    |
|                  | マルトール     | 0.02                  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.01  | 0.10  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |      |
|                  | プロピオン酸    | 0.02                  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | —     |      |
|                  | 水         | 99.71                 | 99.71 | 99.71 | 99.71 | 99.71 | 99.91 | 98.96 | 99.72 | 99.63 | 99.71 | 99.71 | 99.71 | 99.71 | 99.73 |      |
| pH               |           |                       | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 2.0   | 4.0   | 5.0   | 6.0   | 4.0   |      |
| 研磨速度<br>[nm/min] | ブランケットウエハ | 230                   | 208   | 188   | 132   | 88    | 142   | 230   | 197   | 91    | 185   | 178   | 170   | 161   | 169   |      |
|                  | パターンウエハ   | 478                   | 461   | 417   | 289   | 198   | 312   | 518   | 395   | 445   | 412   | 400   | 391   | 372   | 370   |      |
| 研磨速度比            |           | パターンウエハ／<br>ブランケットウエハ | 2.08  | 2.22  | 2.22  | 2.19  | 2.25  | 2.20  | 2.25  | 2.01  | 4.89  | 2.23  | 2.25  | 2.30  | 2.31  | 2.19 |

[0159]

[表3]

|                  |                       |           | 比較例   |       |       |       |       |
|------------------|-----------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                  |                       |           | A1    | A2    | A3    | A4    | A5    |
| 配合量              | 研磨粒子                  | 酸化セリウム粒子1 | —     | —     | —     | —     | —     |
|                  |                       | 酸化セリウム粒子2 | —     | —     | —     | —     | —     |
|                  |                       | 酸化セリウム粒子3 | 0.25  | —     | —     | —     | —     |
|                  |                       | 酸化セリウム粒子4 | —     | —     | —     | —     | —     |
|                  |                       | 酸化セリウム粒子5 | —     | —     | —     | —     | —     |
|                  |                       | 酸化セリウム粒子6 | —     | 0.25  | —     | —     | —     |
|                  |                       | 酸化セリウム粒子7 | —     | —     | 0.25  | —     | —     |
|                  |                       | 酸化セリウム粒子8 | —     | —     | —     | 0.25  | —     |
|                  |                       | 酸化セリウム粒子9 | —     | —     | —     | —     | 0.25  |
|                  | マルトール                 |           | —     | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
|                  | プロピオン酸                |           | —     | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.02  |
|                  | 水                     |           | 99.75 | 99.71 | 99.71 | 99.71 | 99.71 |
|                  | pH                    |           | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   |
| 研磨速度<br>[nm/min] | ブランケットウエハ             |           | 336   | 15    | 450   | 460   | 312   |
|                  | パターンウエハ               |           | 75    | 15    | 385   | 388   | 276   |
| 研磨速度比            | パターンウエハ／<br>ブランケットウエハ |           | 0.22  | 1.00  | 0.86  | 0.84  | 0.88  |

[0160] 酸化セリウム粒子1～5及び4－ピロン系化合物を含有するCMP用研磨液を用いた実施例A1～A14では、ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度、及び、パターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度が十分に高い。また、酸化珪素の研磨速度比が1.00以上の十分に大きい値である。このような結果から、実施例A1～A14では、段差解消特性に優れることが確認された。

[0161] 4－ピロン系化合物を含有していないCMP用研磨液を用いた比較例A1では、パターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度が100nm/min以下の低い研磨速度であり、酸化珪素の研磨速度比が1.00未満であった。

[0162] 酸化セリウム粒子6を含有するCMP用研磨液を用いた比較例A2では、ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度が50nm/min以下の研磨速度であり、パターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度が100nm/min以下の研磨速度であった。

[0163] 酸化セリウム粒子7～9を含有するCMP用研磨液を用いた比較例A3～

A 5 では、酸化珪素の研磨速度比が 1.00 未満であった。

[0164] また、実施例 A 1 2 の組成に加えてデキストリン P O - 1 0（三菱商事フーズテック社製）を 0.25 質量%含む組成（水の含有量：99.46 質量%）を有する CMP 用研磨液 A を用いて前記と同様のブランケットウエハ及びパターンウエハを研磨したところ、ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度と、パターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度とは、実施例 A 1 2 と比較して変わらなかった。一方、ポリシリコンのブランケットウエハを準備した後、実施例 A 1 2 の CMP 用研磨液、及び、前記 CMP 用研磨液 A のそれぞれを用いてポリシリコンのブランケットウエハを研磨した。その結果、ブランケットウエハにおけるポリシリコンの研磨速度として、実施例 A 1 2 の CMP 用研磨液では、 $40\text{ nm/min}$  が得られたのに対し、前記 CMP 用研磨液 A では、 $120\text{ nm/min}$  が得られた。前記 CMP 用研磨液 A を用いることにより 3 倍の研磨速度が得られたことから、デキストリンはポリシリコンの研磨速度を向上させる効果があることが確認された。

[0165] <実験 B>

[CMP 用研磨液の作製]

(実施例 B 1)

酸化セリウム粒子 1 を 5.0 質量%、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロンを 0.34 質量%、及び、プロピオン酸を 0.45 質量%含有するスラリー（第一の液）を調製した。各成分の含有量は、脱イオン水を用いて調整した。スラリーの pH は 3.2 であった。pH は、電気化学計器株式会社製の型番 PHL-40 を用いて測定した。

[0166] ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルを 5 質量%、及び、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体を 0.0015 質量%含有する添加液（第二の液）を調製した。各成分の含有量は、脱イオン水を用いて調整した。アンモニア水溶液を用いて添加液の pH を調整した。添加液の pH は 10.2 であった。pH は、電気化学計器株式会社製の型番 PHL-40 を用いて測定した。

[0167] スラリー、添加液及び脱イオン水を質量比 1 : 1 : 18 で混合して研磨液を調製した。研磨液の全質量を基準として、酸化セリウム粒子 1 の含有量は 0.25 質量%であり、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロンの含有量は 0.017 質量%であり、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルの含有量は 0.25 質量%であり、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体の含有量は 0.000075 質量%であり、プロピオン酸の含有量は 0.023 質量%であった。研磨液の pH は 3.5 であった。pH は、電気化学計器株式会社製の型番 PHL-40 を用いて測定した。

[0168] (実施例 B2 ~ B20、比較例 B1 ~ B4)

表 1 及び表 4 に示す酸化セリウム粒子と、表 4 に示す添加剤とを用いて、実施例 B1 と同様に、スラリー及び添加液を調製した後に、表 4 に示す含有成分を含有する研磨液を調製した。研磨液の全質量を基準として、酸化セリウム粒子の含有量は 0.25 質量%であり、3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン又は 5-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)-4-ピロンの含有量は 0.017 質量%であった。pH 調整剤としてはアンモニア水を用いた。pH は、電気化学計器株式会社製の型番 PHL-40 を用いて測定した。表 4 中の「-」の表示は、対象の添加剤を用いていないことを意味している。

[0169] なお、表 4 中の各添加剤の詳細は下記のとおりである。

A-1 : 3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロン

A-2 : 5-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)-4-ピロン

B-1 : ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル (花王株式会社製、商品名 : エマルゲン A-500、重量平均分子量 : 4500 ~ 5000)

B-2 : ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル (第一工業製薬株式会社製、商品名 : エマルジット、重量平均分子量 : 3000 ~ 3500)

b-1 : ポリエチレングリコール (ライオン株式会社製、商品名 : PEG

600、重量平均分子量：600)

C-1：ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体（ニッポーメディカル株式会社製、商品名：PAS-J-81、重量平均分子量：200000)

C-2：ポリアリルアミン（ニッポーメディカル株式会社製、商品名：PAA-01、重量平均分子量：1600)

C-3：ジアリルジメチルアンモニウムクロリド重合体（ニッポーメディカル株式会社製、商品名：PAS-H-10L、重量平均分子量：200000)

D-1：プロピオン酸

[0170] [ゼータ電位の測定]

De l s a N a n o C (BECKMAN COULTER社製)を用いて、CMP用研磨液中の酸化セリウム粒子のゼータ電位を測定した。測定結果を表4に示す。

[0171] [表4]

|        | 砥粒        |               | 第一の添加剤 | 第二の添加剤 |              | 第三の添加剤 |              | 第四の添加剤 |              | pH調整 | pH  |
|--------|-----------|---------------|--------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|------|-----|
|        | 種類        | ゼータ電位<br>[mV] |        | 種類     | 含有量<br>[質量%] | 種類     | 含有量<br>[質量%] | 種類     | 含有量<br>[質量%] |      |     |
| 実施例B1  | 酸化セリウム粒子1 | 60            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B2  | 酸化セリウム粒子1 | 45            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 4.5 |
| 実施例B3  | 酸化セリウム粒子1 | 30            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 5.5 |
| 実施例B4  | 酸化セリウム粒子1 | 55            | A-1    | B-1    | 0.50         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B5  | 酸化セリウム粒子1 | 65            | A-1    | B-1    | 0.05         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B6  | 酸化セリウム粒子1 | 65            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000038     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B7  | 酸化セリウム粒子1 | 50            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000150     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B8  | 酸化セリウム粒子1 | 60            | A-1    | B-2    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B9  | 酸化セリウム粒子1 | 60            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-2    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B10 | 酸化セリウム粒子1 | 60            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-3    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B11 | 酸化セリウム粒子1 | 60            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | -      | -            | 無    | 5.0 |
| 実施例B12 | 酸化セリウム粒子1 | 60            | A-2    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B13 | 酸化セリウム粒子2 | 30            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 5.5 |
| 実施例B14 | 酸化セリウム粒子3 | 30            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 5.5 |
| 実施例B15 | 酸化セリウム粒子4 | 30            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 5.5 |
| 実施例B16 | 酸化セリウム粒子5 | 30            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 5.5 |
| 実施例B17 | 酸化セリウム粒子1 | 65            | A-1    | B-1    | 0.25         | -      | -            | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B18 | 酸化セリウム粒子1 | 65            | A-1    | -      | -            | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 実施例B19 | 酸化セリウム粒子1 | 70            | A-1    | -      | -            | -      | -            | D-1    | 0.023        | 無    | 3.3 |
| 実施例B20 | 酸化セリウム粒子1 | 60            | A-1    | b-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 無    | 3.5 |
| 比較例B1  | 酸化セリウム粒子6 | 30            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 5.5 |
| 比較例B2  | 酸化セリウム粒子7 | 30            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 5.5 |
| 比較例B3  | 酸化セリウム粒子8 | 30            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 5.5 |
| 比較例B4  | 酸化セリウム粒子9 | 30            | A-1    | B-1    | 0.25         | C-1    | 0.000075     | D-1    | 0.023        | 有    | 5.5 |

## [0172] [CMP評価]

前記CMP用研磨液のそれぞれを用いて下記研磨条件で被研磨基板を研磨した。

## [0173] (CMP研磨条件)

・研磨装置：Reflexion (APPLIED MATERIALS 社製)

・CMP用研磨液流量：250 mL/min

・被研磨基板：下記「ブランケットウエハ」及び「パターンウエハ」

・研磨パッド：独立気泡を有する発泡ポリウレタン樹脂 (ローム・アンド

・ハース・ジャパン株式会社製、型番IC1010)

・研磨圧力：2.0 psi

・基板及び研磨定盤の回転速度：100 min<sup>-1</sup> (rpm)

・研磨時間：ブランケットウエハを30秒間 (0.5 min)、パターンウエハを60秒間 (1.0 min) 研磨した。

## [0174] (ブランケットウエハ)

凹凸を有していないブランケットウエハとして、プラズマCVD法で形成された厚さ1 μm (1000 nm) の酸化珪素膜をシリコン基板上に有するウエハと、CVD法で形成された厚さ0.2 μm (200 nm) のポリシリコン膜をシリコン基板上に有するウエハとを用いた。

[0175] 前記CMP研磨条件で研磨したブランケットウエハについて、各被研磨膜 (酸化珪素膜及びポリシリコン膜) の研磨速度を次式より求めた。なお、研磨前後での各被研磨膜の膜厚差は、光干渉式膜厚装置 (フィルメトリクス社製、商品名：F80) を用いて求めた。測定結果を表5に示す。

(研磨速度) = (研磨前後での被研磨膜の膜厚差 (nm)) / (研磨時間 (min))

## [0176] (パターンウエハ)

凹凸を有するパターンウエハとして、SEMATECH社製の商品名「パターンウエハ764」 (直径：300 mm、ストッパ：ポリシリコン膜) を

用いた。このパターンウエハについて、図2を用いて説明する。パターンウエハは、ウエハ21、ストッパ（ポリシリコン膜）22及び酸化珪素膜23を有している。図2（a）は、ウエハ21及びストッパ22の一部分を拡大した模式断面図である。ウエハ21の表面には複数の溝が形成されており、ウエハ21の凸部表面には、厚さ150nmのストッパ22が形成されている。溝の深さ（凸部の表面から凹部の底面までの段差）は500nmである。以下、凸部をアクティブ部、凹部をトレンチ部という。なお、ウエハ21には、100μm／100μmのトレンチ部／アクティブ部が形成されている。

[0177] 図2（b）は、パターンウエハの一部分を拡大した模式断面図である。パターンウエハは、アクティブ部の表面からの酸化珪素膜23の厚さが600nmとなるように、プラズマTEOS法によってアクティブ部及びトレンチ部の上に酸化珪素膜23が形成されている。

[0178] 100μm／100μmのアクティブ部（凸部）の研磨前後の膜厚を測定し、膜厚変化量の平均から、パターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度を算出した。なお、研磨速度の単位はnm／minである。測定結果を表5に示す。

[0179] （研磨選択比）

ブランケットウエハに関する測定結果に基づき、ポリシリコンに対する酸化珪素の研磨選択比（研磨速度比 $R_1 / R_2$ ＝酸化珪素の研磨速度 $R_1$ ／ポリシリコンの研磨速度 $R_2$ ）を算出した。また、ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度 $R_1$ に対するパターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度 $R_3$ の研磨速度比（パターンウエハ／ブランケットウエハ） $R_3 / R_1$ を算出した。結果を表5に示す。

[0180]

[表5]

|        | 研磨速度 (nm/min) |        |         | 研磨選択比           |                       |
|--------|---------------|--------|---------|-----------------|-----------------------|
|        | ブランケットウエハ     |        | パターンウエハ | 酸化珪素／<br>ポリシリコン | パターンウエハ／<br>ブランケットウエハ |
|        | 酸化珪素          | ポリシリコン | 酸化珪素    |                 |                       |
|        | R1            | R2     | R3      | R1/R2           | R3/R1                 |
| 実施例B1  | 205           | 2.0    | 420     | 103             | 2.0                   |
| 実施例B2  | 203           | 1.8    | 410     | 113             | 2.0                   |
| 実施例B3  | 200           | 1.3    | 405     | 154             | 2.0                   |
| 実施例B4  | 180           | 1.9    | 380     | 95              | 2.1                   |
| 実施例B5  | 210           | 3.5    | 420     | 60              | 2.0                   |
| 実施例B6  | 212           | 2.5    | 425     | 85              | 2.0                   |
| 実施例B7  | 150           | 1.3    | 315     | 115             | 2.1                   |
| 実施例B8  | 210           | 1.9    | 425     | 111             | 2.0                   |
| 実施例B9  | 220           | 2.3    | 441     | 96              | 2.0                   |
| 実施例B10 | 195           | 2.5    | 435     | 78              | 2.2                   |
| 実施例B11 | 175           | 1.3    | 362     | 135             | 2.1                   |
| 実施例B12 | 140           | 1.8    | 289     | 78              | 2.1                   |
| 実施例B13 | 180           | 3.0    | 370     | 60              | 2.1                   |
| 実施例B14 | 120           | 1.9    | 260     | 63              | 2.2                   |
| 実施例B15 | 90            | 1.5    | 205     | 60              | 2.3                   |
| 実施例B16 | 70            | 1.0    | 152     | 70              | 2.2                   |
| 実施例B17 | 205           | 12.0   | 420     | 17              | 2.0                   |
| 実施例B18 | 204           | 12.0   | 415     | 17              | 2.0                   |
| 実施例B19 | 215           | 60.0   | 440     | 4               | 2.0                   |
| 実施例B20 | 203           | 59.0   | 410     | 3               | 2.0                   |
| 比較例B1  | 10            | 10.0   | 18      | 1               | 1.8                   |
| 比較例B2  | 380           | 4.0    | 330     | 95              | 0.9                   |
| 比較例B3  | 420           | 4.2    | 380     | 100             | 0.9                   |
| 比較例B4  | 250           | 2.0    | 150     | 125             | 0.6                   |

[0181] 実施例B1～B20では、ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度が十分に高いと共に、ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度に対するパターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度の研磨速度比が2.0以上の十分に大きい数値であることから、段差解消特性に優れることが確認される。また、実施例B1～B16では、ポリシリコンに対する酸化珪素の研磨選択比が60以上であることから、ストップ材料の高いストップ性が達成されていることが確認される。一方、比較例では、ブランケットウエハにおける酸化珪素の研磨速度に対するパターンウエハにおける酸化珪素の研磨速度の研磨速度比が2.0未満であることから、実施例と比較して研磨特性が劣っていることが確認される。

[0182] 本発明者らは、発明を実施する最良の形態を明細書に記述している。前記の説明を同業者が読んだ場合、これらに似た好ましい変形形態が明らかになる場合もある。本発明者らは、本発明の異なる形態の実施、並びに、本発明の根幹を適用した類似形態の発明の実施についても充分意識している。また、本発明にはその原理として、特許請求の範囲中に列挙した内容の全ての変形形態、更に、様々な前記要素の任意の組み合わせが利用できる。その全てのあり得る任意の組み合わせは、本明細書中において特別な限定がない限り、あるいは、文脈によりはっきりと否定されない限り、本発明に含まれる。

### 産業上の利用可能性

[0183] 本発明によれば、凹凸を有する絶縁材料に対する優れた段差解消特性を得ることが可能なCMP用研磨液が提供される。また、本発明によれば、前記CMP用研磨液を用いた研磨方法が提供される。

### 符号の説明

[0184] 11…シリコン基板、12…ストッパ、13…酸化珪素、15…埋め込み部分、21…ウエハ、22…ストッパ、23…酸化珪素膜、D…段差。

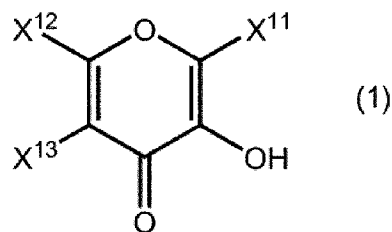
## 請求の範囲

[請求項1] 下記条件（A）及び（B）を満たす酸化セリウム粒子と、下記一般式（1）で表される4-ピロン系化合物と、水と、を含有する、絶縁材料を研磨するためのCMP用研磨液。

条件（A）：前記酸化セリウム粒子の平均粒子径Rが50nm以上300nm以下である。

条件（B）：前記酸化セリウム粒子が前記平均粒子径Rを有する真球状の粒子であるとしたときの当該真球状の粒子の比表面積S<sub>1</sub>と、BET法により測定される前記酸化セリウム粒子の比表面積S<sub>2</sub>とにより与えられる真球度S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub>が3.15以下である。

[化1]



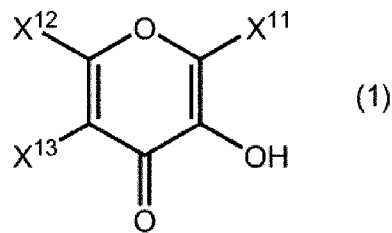
[式中、X<sup>11</sup>、X<sup>12</sup>及びX<sup>13</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基である。]

[請求項2] 下記条件（A）及び（B）を満たす酸化セリウム粒子と、下記一般式（1）で表される4-ピロン系化合物と、芳香環及びポリオキシアルキレン鎖を有する高分子化合物と、陽イオン性ポリマと、水と、を含有する、絶縁材料を研磨するためのCMP用研磨液。

条件（A）：前記酸化セリウム粒子の平均粒子径Rが50nm以上300nm以下である。

条件（B）：前記酸化セリウム粒子が前記平均粒子径Rを有する真球状の粒子であるとしたときの当該真球状の粒子の比表面積S<sub>1</sub>と、BET法により測定される前記酸化セリウム粒子の比表面積S<sub>2</sub>とにより与えられる真球度S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub>が3.15以下である。

[化2]



[式中、X<sup>11</sup>、X<sup>12</sup>及びX<sup>13</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基である。]

[請求項3] pHが8.0未満である、請求項1又は2に記載のCMP用研磨液。

[請求項4] CMP用研磨液中における前記酸化セリウム粒子のゼータ電位が正である、請求項1～3のいずれか一項に記載のCMP用研磨液。

[請求項5] 前記4-ピロン系化合物が、3-ヒドロキシー-2-メチル-4-ピロン、5-ヒドロキシー-2-(ヒドロキシメチル)-4-ピロン、及び、2-エチル-3-ヒドロキシー-4-ピロンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項1～4のいずれか一項に記載のCMP用研磨液。

[請求項6] 炭素数2～6の飽和モノカルボン酸を更に含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のCMP用研磨液。

[請求項7] 前記飽和モノカルボン酸が、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヒドロアンゲリカ酸、カプロン酸、2-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2,3-ジメチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2,2-ジメチルブタン酸及び3,3-ジメチルブタン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項6に記載のCMP用研磨液。

[請求項8] pH調整剤を更に含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載のCMP用研磨液。

[請求項9] 表面に絶縁材料を有する基板を研磨する研磨方法であって、請求項1～8のいずれか一項に記載のCMP用研磨液を用いて前記

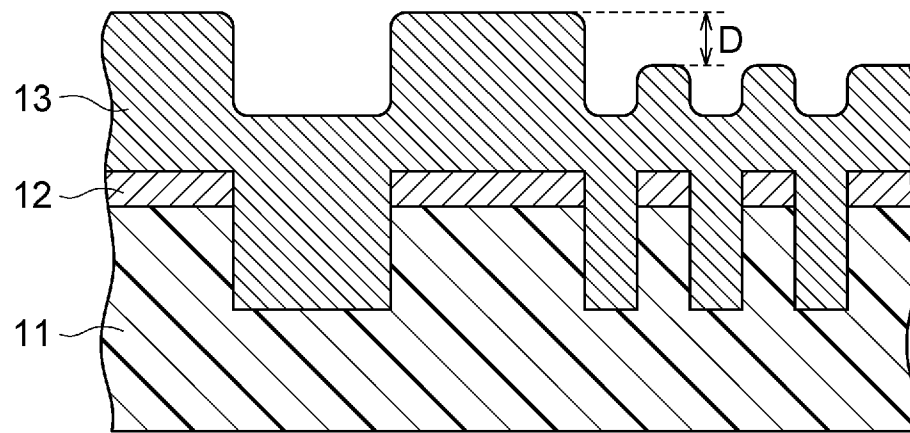
絶縁材料を研磨する工程を備える、研磨方法。

[請求項10] 前記基板の前記表面がT字形状又は格子形状の凹部又は凸部を有する、請求項9に記載の研磨方法。

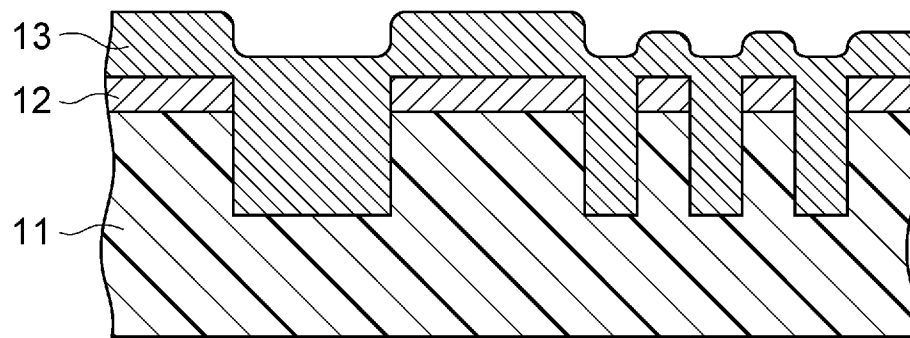
[請求項11] 前記基板が、メモリセルを有する半導体基板である、請求項9又は10に記載の研磨方法。

[図1]

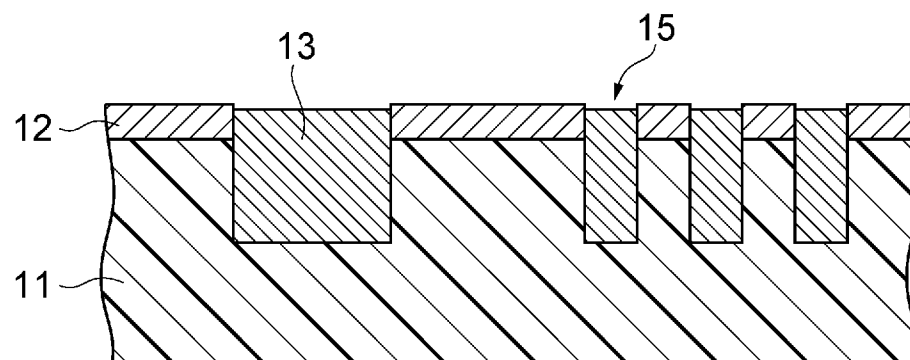
(a)



(b)

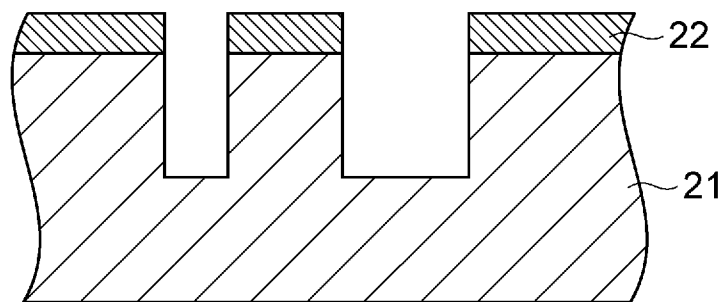


(c)

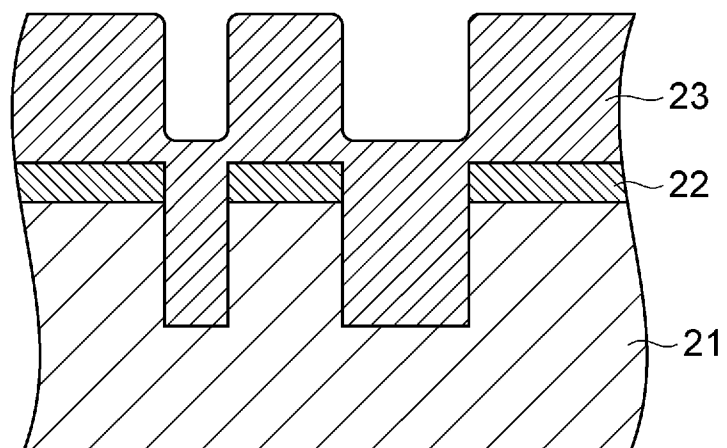


[図2]

(a)



(b)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069297

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, H01L21/304(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | WO 2011/081109 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>07 July 2011 (07.07.2011),<br>claims 1 to 2, 5 to 6, 19, 22; paragraphs<br>[0001], [0010], [0041], [0059], [0068], [0079],<br>[0087], [0096] to [0099], [0103]; paragraph<br>[0111], table 1, No.1 to 10; paragraph [0119],<br>table 3, No.20 to 29; paragraphs [0125] to<br>[0130], table 4, No.30 to 48<br>& JP 5516604 B & US 2012/0315763 A1<br>& CN 102686693 A & KR 10-2012-0102792 A<br>& TW 201137098 A | 1, 3-11<br>2          |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 September 2015 (14.09.15)

Date of mailing of the international search report  
29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069297

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2013-38211 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>21 February 2013 (21.02.2013),<br>claims 5 to 8, 13, 15; paragraphs [0001],<br>[0011], [0071], [0079], [0090], [0105] to<br>[0108]; paragraph [0116], table 1, examples 1<br>to 7<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1, 3-11<br>2          |
| X<br>Y    | JP 2011-171446 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>01 September 2011 (01.09.2011),<br>claims 5, 9 to 11, 13, 18, 20; paragraphs<br>[0001], [0013], [0069], [0078], [0089], [0111]<br>to [0118]; paragraph [0125], table 1, examples<br>1 to 5<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1, 3-11<br>2          |
| X<br>Y    | WO 2010/067844 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>17 June 2010 (17.06.2010),<br>claims 5 to 8, 13, 17 to 18, 20 to 22;<br>paragraphs [0001], [0011], [0068], [0077],<br>[0088], [0103] to [0105], [0107] to [0108];<br>paragraph [0114], table 1, No.2 to 3; paragraph<br>[0133], table 4, No.1 to 10; paragraph [0138],<br>table 6, No.20 to 29; paragraphs [0141] to<br>[0142], table 7, No.30<br>& JP 2013-157614 A & JP 2013-175731 A<br>& JP 5397386 B & US 2011/0275285 A1<br>& CN 102232242 A & KR 10-2011-0083667 A<br>& KR 10-2012-0123611 A & KR 10-2013-0063550 A<br>& TW 201030113 A & CN 103333661 A<br>& CN 103333662 A & CN 103342986 A | 1, 3-11<br>2          |
| Y<br>A    | WO 2010/014180 A2 (CABOT MICROELECTRONICS<br>CORP.),<br>04 February 2010 (04.02.2010),<br>claim 8; paragraphs [0001] to [0004];<br>paragraphs [0053] to [0059], example 1; tables<br>1 to 2; paragraphs [0060] to [0061], example 2;<br>table 3<br>& JP 2011-530166 A & JP 2014-209662 A<br>& US 2010/0029181 A1 & US 2012/0280170 A1<br>& EP 2331649 A2 & CN 102149783 A<br>& KR 10-2011-0053438 A & IL 210029 D<br>& TW 201011826 A & SG 189801 A<br>& MY 149727 A                                                                                                                                                                                    | 2<br>1, 3-11          |
| Y<br>A    | JP 2010-95650 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>30 April 2010 (30.04.2010),<br>claim 2; paragraphs [0001], [0007]; paragraphs<br>[0037] to [0039], example 1; paragraph [0049],<br>table 1<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 2<br>1, 3-11          |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y<br>A    | WO 2014/034358 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>06 March 2014 (06.03.2014),<br>claims 1, 5; paragraphs [0001], [0013];<br>paragraph [0178], table 1, examples 1 to 6;<br>paragraph [0179], table 2, examples 7 to 10<br>& US 2015/0232704 A & CN 104582899 A<br>& KR 10-2015-0048790 A & TW 201410855 A                                                                                                                                                                                   | 2<br>1, 3-11          |
| A         | WO 2007/027068 A1 (LG CHEM, LTD.),<br>08 March 2007 (08.03.2007),<br>claim 1; page 1, lines 7 to 20; page 2, line 19<br>to page 3, line 13; page 20, table 1, examples<br>2 to 6; page 21, table 2, examples 2 to 6<br>& JP 2009-505436 A & JP 2008-515764 A<br>& US 2007/0081931 A1 & US 2007/0099427 A1<br>& US 2011/0070737 A1 & WO 2007/043817 A1<br>& EP 1931597 A1 & EP 1838620 A1<br>& CN 101258106 A & KR 10-2007-0026145 A<br>& TW 00I338712 B & CN 101039876 A<br>& TW 00I331133 B | 1-11                  |
| A         | WO 2009/102615 A2 (SAINT-GOBAIN CERAMICS &<br>PLASTICS, INC.),<br>20 August 2009 (20.08.2009),<br>claims 1, 11; page 1, lines 18 to 26; page 6,<br>lines 21 to 27; page 11, table 2, examples 6<br>to 12<br>& JP 2011-511751 A & JP 5385306 B<br>& US 2009/0199488 A1 & US 2011/0252714 A1<br>& EP 2260013 A2 & CN 101977873 A<br>& KR 10-2010-0120167 A & TW 200938487 A                                                                                                                    | 1-11                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, H01L21/304(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/14, B24B37/00, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | WO 2011/081109 A1（日立化成工業株式会社）2011.07.07,<br>請求項 1～2, 5～6, 19, 22, [0001], [0010], [0041], [0059], [0068],<br>[0079], [0087], [0096]～[0099], [0103], [0111][表 1]No. 1～10,<br>[0119][表 3]No. 20～29, [0125]～[0130][表 4]No. 30～48<br>& JP 5516604 B & US 2012/0315763 A1 & CN 102686693 A<br>& KR 10-2012-0102792 A & TW 201137098 A | 1, 3-11<br>2   |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

磯貝 香苗

4 V

5 8 1 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 関連する<br>請求項の番号 |
| X<br>Y                | JP 2013-38211 A (日立化成工業株式会社) 2013. 02. 21,<br>請求項 5～8, 13, 15, 【0001】, 【0011】, 【0071】, 【0079】, 【0090】,<br>【0105】～【0108】, 【0116】【表 1】実施例 1～7<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1, 3-11<br>2   |
| X<br>Y                | JP 2011-171446 A (日立化成工業株式会社) 2011. 09. 01,<br>請求項 5, 9～11, 13, 18, 20, 【0001】, 【0013】, 【0069】, 【0078】,<br>【0089】, 【0111】～【0118】, 【0125】【表 1】実施例 1～5<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1, 3-11<br>2   |
| X<br>Y                | WO 2010/067844 A1 (日立化成工業株式会社) 2010. 06. 17,<br>請求項 5～8, 13, 17～18, 20～22, [0001], [0011], [0068], [0077],<br>[0088], [0103]～[0105], [0107]～[0108], [0114]【表 1】No. 2～3,<br>[0133]【表 4】No. 1～10, [0138]【表 6】No. 20～29, [0141]～[0142]【表<br>7】No. 30<br>& JP 2013-157614 A & JP 2013-175731 A & JP 5397386 B<br>& US 2011/0275285 A1 & CN 102232242 A & KR 10-2011-0083667 A<br>& KR 10-2012-0123611 A & KR 10-2013-0063550 A & TW 201030113 A<br>& CN 103333661 A & CN 103333662 A & CN 103342986 A | 1, 3-11<br>2   |
| Y<br>A                | WO 2010/014180 A2 (CABOT MICROELECTRONICS CORPORATION)<br>2010. 02. 04,<br>Claim 8, [0001]～[0004], [0053]～[0059]EXAMPLE 1, Table 1～2,<br>[0060]～[0061] EXAMPLE 2, Table 3<br>& JP 2011-530166 A & JP 2014-209662 A & US 2010/0029181 A1<br>& US 2012/0280170 A1 & EP 2331649 A2 & CN 102149783 A<br>& KR 10-2011-0053438 A & IL 210029 D & TW 201011826 A<br>& SG 189801 A & MY 149727 A                                                                                                          | 2<br>1, 3-11   |
| Y<br>A                | JP 2010-95650 A (日立化成工業株式会社) 2010. 04. 30,<br>請求項 2, 【0001】, 【0007】, 【0037】～【0039】実施例 1, 【0049】【表<br>1】<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 2<br>1, 3-11   |
| Y<br>A                | WO 2014/034358 A1 (日立化成株式会社) 2014. 03. 06,<br>請求項 1, 5, [0001], [0013], [0178]【表 1】実施例 1～6, [0179]【表<br>2】実施例 7～10<br>& US 2015/0232704 A & CN 104582899 A & KR 10-2015-0048790 A<br>& TW 201410855 A                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 2<br>1, 3-11   |

## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 2007/027068 A1 (LG CHEM, LTD.) 2007.03.08,<br>Claim 1, page 1, line 7~20, page 2, line 19~page 3, line 13,<br>page 20, Table 1, Example 2~6, page 21, Table 2, Example 2~<br>6<br>& JP 2009-505436 A & JP 2008-515764 A & US 2007/0081931 A1<br>& US 2007/0099427 A1 & US 2011/0070737 A1 & WO 2007/043817 A1<br>& EP 1931597 A1 & EP 1838620 A1 & CN 101258106 A<br>& KR 10-2007-0026145 A & TW 00I338712 B & CN 101039876 A<br>& TW 00I331133 B | 1-11           |
| A               | WO 2009/102615 A2 (SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.)<br>2009.08.20,<br>Claims 1, 11, page 1, line 18~26, page 6, line 21~27, page 11,<br>Table 2, Example 6~12<br>& JP 2011-511751 A & JP 5385306 B & US 2009/0199488 A1<br>& US 2011/0252714 A1 & EP 2260013 A2 & CN 101977873 A<br>& KR 10-2010-0120167 A & TW 200938487 A                                                                                                                   | 1-11           |